

Synthese und Eigenschaften von Diazopropan-Addukten des
Bicyclo (2.2.0)hexa-2.5-diens und Benzols
und
Untersuchungen zum Mechanismus der entarteten Umlagerung
von Bicyclo (3.2.0)hepta-2.6-dienen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Jan-Luiken Hemmes
aus Wuppertal

Bochum 1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546619_0009

Synthese und Eigenschaften von Diazopropan-Addukten des

Bicyclo[2.2.0]hexa-2.5-diens und Benzols

und

Untersuchungen zum Mechanismus der entarteten Umlagerung

von Bicyclo[3.2.0]hepta-2.6-dienen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

der Abteilung für Chemie

an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Jan-Luiken Hemmes

aus Wuppertal

Bochum 1988

Referent:

Prof. Dr. F.-G. Klärner

Korreferent:

Prof. Dr. W. Kirmse

Tag der Disputation:

27. April 1988

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juni 1983 bis Mai 1987 im Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr. F.-G. Klärner, danke ich für das Thema dieser Arbeit sowie für die stets gewährte Unterstützung bei der Durchführung und die zahlreichen anregenden Diskussionen.

Herrn Prof.Dr. W.R. Roth danke ich für die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln.

1. Einleitung	1
2. Die Entwicklung der Eltern	2
3. Die Entwicklung der Eltern	3
4. Die Entwicklung der Eltern	4
5. Die Entwicklung der Eltern	5
6. Die Entwicklung der Eltern	6
7. Die Entwicklung der Eltern	7
8. Die Entwicklung der Eltern	8
9. Die Entwicklung der Eltern	9
10. Die Entwicklung der Eltern	10
11. Die Entwicklung der Eltern	11
12. Die Entwicklung der Eltern	12
13. Die Entwicklung der Eltern	13
14. Die Entwicklung der Eltern	14
15. Die Entwicklung der Eltern	15
16. Die Entwicklung der Eltern	16
17. Die Entwicklung der Eltern	17
18. Die Entwicklung der Eltern	18
19. Die Entwicklung der Eltern	19
20. Die Entwicklung der Eltern	20
21. Die Entwicklung der Eltern	21
22. Die Entwicklung der Eltern	22
23. Die Entwicklung der Eltern	23
24. Die Entwicklung der Eltern	24
25. Die Entwicklung der Eltern	25
26. Die Entwicklung der Eltern	26
27. Die Entwicklung der Eltern	27
28. Die Entwicklung der Eltern	28
29. Die Entwicklung der Eltern	29
30. Die Entwicklung der Eltern	30
31. Die Entwicklung der Eltern	31
32. Die Entwicklung der Eltern	32
33. Die Entwicklung der Eltern	33
34. Die Entwicklung der Eltern	34
35. Die Entwicklung der Eltern	35
36. Die Entwicklung der Eltern	36
37. Die Entwicklung der Eltern	37
38. Die Entwicklung der Eltern	38
39. Die Entwicklung der Eltern	39
40. Die Entwicklung der Eltern	40
41. Die Entwicklung der Eltern	41
42. Die Entwicklung der Eltern	42
43. Die Entwicklung der Eltern	43
44. Die Entwicklung der Eltern	44
45. Die Entwicklung der Eltern	45
46. Die Entwicklung der Eltern	46
47. Die Entwicklung der Eltern	47
48. Die Entwicklung der Eltern	48
49. Die Entwicklung der Eltern	49
50. Die Entwicklung der Eltern	50
51. Die Entwicklung der Eltern	51
52. Die Entwicklung der Eltern	52
53. Die Entwicklung der Eltern	53
54. Die Entwicklung der Eltern	54
55. Die Entwicklung der Eltern	55
56. Die Entwicklung der Eltern	56
57. Die Entwicklung der Eltern	57
58. Die Entwicklung der Eltern	58
59. Die Entwicklung der Eltern	59
60. Die Entwicklung der Eltern	60
61. Die Entwicklung der Eltern	61
62. Die Entwicklung der Eltern	62
63. Die Entwicklung der Eltern	63
64. Die Entwicklung der Eltern	64
65. Die Entwicklung der Eltern	65
66. Die Entwicklung der Eltern	66
67. Die Entwicklung der Eltern	67
68. Die Entwicklung der Eltern	68
69. Die Entwicklung der Eltern	69
70. Die Entwicklung der Eltern	70
71. Die Entwicklung der Eltern	71
72. Die Entwicklung der Eltern	72
73. Die Entwicklung der Eltern	73
74. Die Entwicklung der Eltern	74
75. Die Entwicklung der Eltern	75
76. Die Entwicklung der Eltern	76
77. Die Entwicklung der Eltern	77
78. Die Entwicklung der Eltern	78
79. Die Entwicklung der Eltern	79
80. Die Entwicklung der Eltern	80
81. Die Entwicklung der Eltern	81
82. Die Entwicklung der Eltern	82
83. Die Entwicklung der Eltern	83
84. Die Entwicklung der Eltern	84
85. Die Entwicklung der Eltern	85
86. Die Entwicklung der Eltern	86
87. Die Entwicklung der Eltern	87
88. Die Entwicklung der Eltern	88
89. Die Entwicklung der Eltern	89
90. Die Entwicklung der Eltern	90
91. Die Entwicklung der Eltern	91
92. Die Entwicklung der Eltern	92
93. Die Entwicklung der Eltern	93
94. Die Entwicklung der Eltern	94
95. Die Entwicklung der Eltern	95
96. Die Entwicklung der Eltern	96
97. Die Entwicklung der Eltern	97
98. Die Entwicklung der Eltern	98
99. Die Entwicklung der Eltern	99
100. Die Entwicklung der Eltern	100

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung	1
2. Diazoalkanaddukte an Benzol	
2.1 Synthesekonzept	8
2.2 Darstellung des Diazopropan-Adduktes an Dewarbenzol (9.9-Dimethyl-7.8-diaza-tricyclo[4.3.0.0 ^{2,5}]nona-3.7-dien <u>51</u>)	13
2.2.1 Versuche zur Darstellung von 6-Deutero-9.9-Dimethyl-7.8-diaza-tricyclo[4.3.0.0 ^{2,5}]nona-3.7-dien <u>51-d</u>	19
2.2.2 Versuche zur Darstellung von 1.6-Dideutero-9.9-Dimethyl-7.8-diaza-tricyclo[4.3.0.0 ^{2,5}]nona-3.7-dien <u>51-d₂</u>	21
2.2.3 Darstellung von 1.3.4.6-Tetradeutero-9.9-Dimethyl-7.8-diaza-tricyclo[4.3.0.0 ^{2,5}]nona-3.7-dien <u>51</u>	24
2.3 Photolyse der Diazaverbindungen <u>51</u> und <u>51-d₄</u>	39
2.4 Thermisches Verhalten der Photoprodukte 3.3-Dimethyl-tricyclo[3.2.0.0 ^{2,4}]hept-6-en <u>52</u> und 3.3-Dimethyl-2.4.6.7-tetradeutero-tricyclo[3.2.0.0 ^{2,4}]hept-6-en <u>52-d₄</u>	43
2.5 Diskussion der Ergebnisse	50
2.6 Darstellung und thermisches Verhalten von 3-Oxa-tricyclo[3.2.0.0 ^{2,4}]hept-6-en (Dewarbenzoxid) <u>108</u>	54
2.7 Thermolyse der Dewarbenzol- und Tetradeuteriodewarbenzol-Diazopropanaddukte (9.9-Dimethyl-7.8-diaza-tricyclo[4.3.0.0 ^{2,5}]nona-3.7-dien <u>51</u> und 1.3.4.6-Tetradeutero-9.9-Dimethyl-7.8-diaza-tricyclo[4.3.0.0 ^{2,5}]nona-3.7-dien <u>51-d₄</u>	60
2.8 Diskussion der Ergebnisse	73
2.9 Druckeffekte bei der thermischen Stickstoffabspaltung aus <u>51</u>	77
3. Die entartete Umlagerung von Bicyclo[3.2.0]hepta-2.6-dienen: Synthese und Thermolyse von 4-exo-Methyl-4-endo-methoxymethyl- und 4-endo-Methyl-4-exo-methoxymethyl-6-deuterio-bicyclo[3.2.0]heptadien <u>131a-d</u> und <u>131b-d</u>	
3.1 Einführung	80

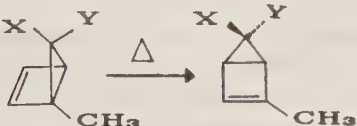
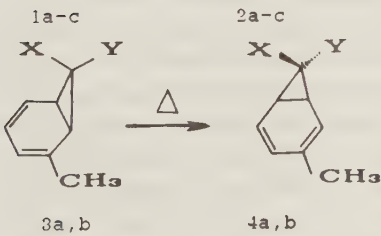
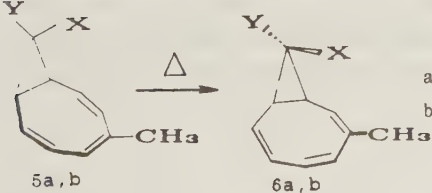
3.2	Synthese der diastereomeren 4-Methyl-4-methoxymethyl-6-deuterio- bicyclo[3.2.0]hepta-2.6-diene <u>131a-d</u> und <u>131b-d</u>	83
3.3	Thermisches Verhalten der 4-Methyl-4-methoxymethyl-bicyclo [3.2.0]hepta-2.6-diene <u>131a</u> und <u>131b</u> sowie <u>131a-d</u> und <u>131b-d</u>	104
3.4	Diskussion der Ergebnisse	114
4.	Versuche zur Darstellung von 3.3-disubstituierten Tricyclo- [3.2.0.0 ^{2,4}]hept-6-enen	118
5.	Zusammenfassung	125
6.	Beschreibung der Versuche	131
7.	Literaturverzeichnis	

1. Einleitung

Die Eigenschaften polycyclischer Diazaverbindungen und speziell die von 1-Pyrazolinen sind sowohl aus synthetischen¹⁾ als auch mechanistischen²⁾ Gründen von Bedeutung. So hat sich beispielsweise der besondere präparative Wert dieser Verbindungsklasse bei der Darstellung einer Reihe von gespannten Alicyclen gezeigt³⁾. Außerdem liefert die photochemisch oder thermisch induzierte Stickstoffabspaltung dieser Verbindungen einen unabhängigen Zugang zu organischen Biradikalen⁴⁾, die man vielfach zur mechanistischen Interpretation thermischer oder photochemischer Bindungsreorganisationsprozesse als Zwischenstufen postuliert.

Die auch als "walk"-Umlagerung⁵⁾ bezeichnete Wanderung eines Cyclopropanringes entlang eines cyclisch konjugierten π -Systems, stellt einen solchen Fall dar, in dem biradikalische Zwischenstufen zur Deutung der beobachteten

Tab.1: Beispiele sigmatroper [1.n]-Kohlenstoffverschiebungen

Reaktion	$G^\ddagger$ [kcal/mol]	T [°C]
	a: $x=CH_3$ $y=COOCH_3$ 21.7 0.07⁹⁾ b: $x=COOCH_3$ $y=CH_3$ 24.8 0.07⁹⁾ c: $x=CH_3$ $y=CN$ 21.9 0.07⁹⁾	
	a: $x=CH_3$ $y=COOCH_3$ 37.1 180.0⁸⁾ b: $x=CH_3$ $y=CN$ 35.3 180.5⁸⁾	
	a: $x=CH_3$ $y=CN$ 28.8 102.5⁹⁾ b: $x=CN$ $y=CH_3$ 29.0 102.5⁹⁾	

Stereochemie der Reaktion in Erwägung gezogen werden⁶⁾ (Tabelle 1).

Als Kriterium eines konzertierten Prozesses werden zum einen ein stereospezifischer Verlauf, der ausnahmslos den Woodward - Hoffmann - Regeln¹⁰⁾ folgen soll, und zum anderen eine Resonanzstabilisierung des Übergangszustandes (energy of concert¹¹⁾) betrachtet.

Auf die "walk"- Umlagerung der Bicyclo[n.1.0]systeme 1, 3 und 5 angewendet, erwartet man nach den Voraussagen der Woodward - Hoffmann - Regeln - die in diesen Systemen sterisch erzwungene suprafaciale Anordnung aller Komponenten vorausgesetzt - für das Bicyclo[2.1.0]penten 1 sowie für das Bicyclo[6.1.0]nonatrien 5 eine Inversion der Konfiguration am wandernden Kohlenstoff (si- Prozess), jedoch für das Bicyclo[4.1.0]heptadien (Norcaradien) 3 Retention (sr- Prozeß). Das Experiment zeigt aber^{7),8),9)}, daß alle drei Systeme bei hoher Stereospezifität mit Inversion am wandernden Kohlenstoff reagieren.

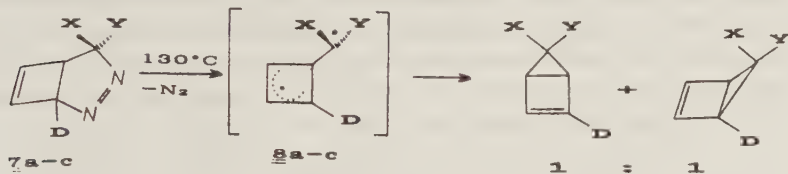
Auch die aus reaktionskinetischen Untersuchungen bestimmten, unterschiedlichen Gibbs-Aktivierungsenthalpien der "walk"- Umlagerungen von 1, 3 und 5 liefern im Hinblick auf einen konzertierten Reaktionsverlauf keine eindeutige Aussage. Zwar sprechen die im Vergleich zum Norcaradien geringeren Aktivierungsenergien des Bicyclo[2.1.0]pentens sowie des Bicyclo[6.1.0]octatriens für eine Resonanzstabilisierung der aromatischen Übergangszustände, zieht man jedoch die durch homokonjugative Wechselwirkung von π -Bindung und gespannter σ -Bindung resultierenden¹²⁾, ungewöhnlichen Grundzustandseffekte mit in Betracht, so ist fraglich, ob die unterschiedlichen Aktivierungsbarrieren nicht wesentlich von diesen Grundzustandseffekten bestimmt werden.

Aus Hydrierwärmemessungen¹³⁾ wurde in Übereinstimmung mit quantenmechanischen Rechnungen¹⁴⁾ für das Bicyclo[2.1.0]penten-Stammsystem eine negative Resonanzenergie von -10 kcal/mol abgeleitet, entsprechende Hydrierwärmemessungen am Norcaradien¹⁵⁾ ergaben dort eine positive Resonanzenergie von ca. 3 kcal/mol. Die fehlende Planarität des Cyclooctatrienringes läßt beim Bicyclo[6.1.0]nonatrien keine Aussage zu. Diese Grundzustandseffekte müssen bei dem Vergleich der Aktivierungsbarrieren der "walk"- Umlagerungen mit berücksichtigt werden. Offensichtlich läßt sich hier weder energetisch noch stereochemisch zweifelsfrei entscheiden, ob und welche der "walk"- Umlagerungen konzertiert abläuft.

Weiteren Aufschluß über den Mechanismus der "walk"- Umlagerungen sollten die durch thermische oder photochemische Stickstoffabspaltung aus den ent-

sprechenden 1-Pyrazolinen zugänglich, bei einer zweistufigen Reaktion als Zwischenstufen zu formulierenden Diradikale 8,10 und 12 liefern. (Schema 1)

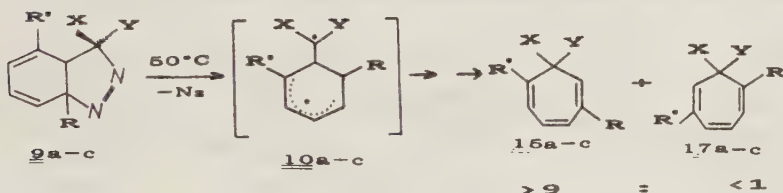
Schema 1 :



a: $\text{X}=\text{Y}=\text{CH}_3$

b: $\text{X}=\text{CH}_3, \text{Y}=\text{CH}_2\text{OCH}_3$

c: $\text{X}=\text{CH}_2\text{OCH}_3, \text{Y}=\text{CH}_3$



a: $\text{X}=\text{Y}=\text{CH}_3$

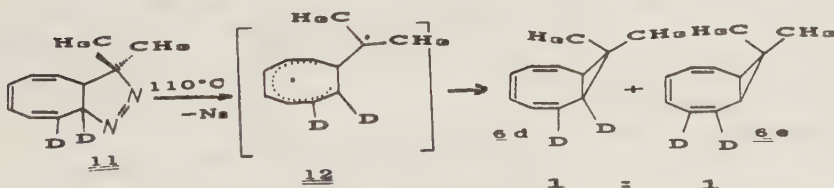
b: $\text{X}=\text{Y}=\text{CH}_3$

c: $\text{X}=\text{CH}_2\text{OCH}_3, \text{Y}=\text{CH}_3$

$\text{R}'=\text{CH}_3, \text{R}=\text{CD}_3$

$\text{R}'=\text{H}, \text{R}=\text{CH}_3$

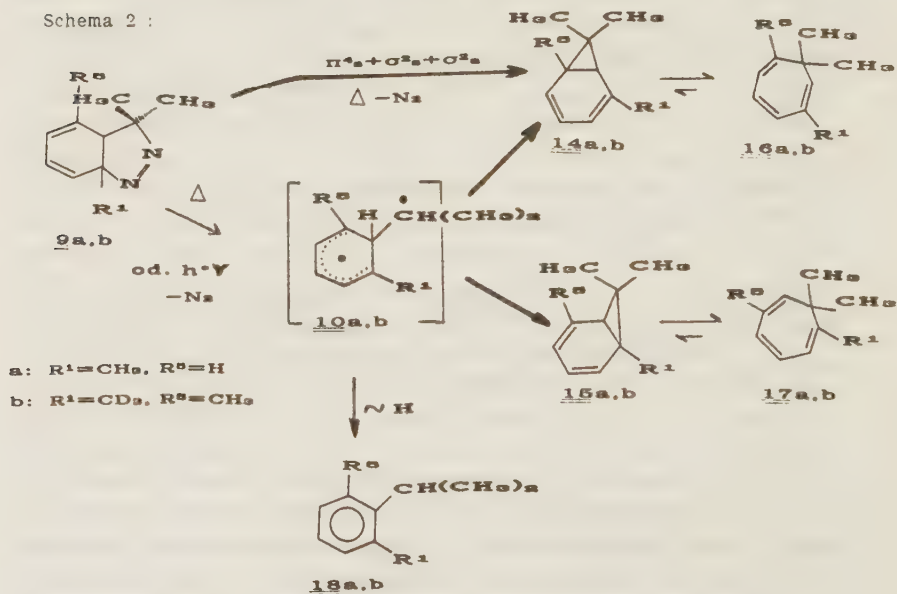
$\text{R}'=\text{H}, \text{R}=\text{CH}_3$



Durch Deuteriummarkierung in den entsprechenden, formalen Diazoalkanaddukten des Cyclobutadiens, Toluols bzw. *m*-Xylois sowie des Cyclooctatetraens konnte die Regiochemie der thermisch und photochemisch induzierten N_2 -Abspaltung dieser Verbindungen aufgeklärt werden¹⁶⁾. Dabei zeigte sich, daß die thermische N_2 -Eliminierung in den Addukten **7a** und **11** faktisch regioselektiv erfolgt. Dies deutet darauf hin, daß für den produktbestimmenden Schritt die symmetrischen Diradikale **8a** und **12a** verantwortlich sind. Grundsätzlich anders verläuft hingegen die thermische Stickstoffabspaltung in den formalen Toluol bzw. *m*-Xylol Diazopropan-Addukten. Im Falle des Diazopropan-Toluol-Adduktes **9a** wird hauptsächlich das 2,7,7-Trimethylcyclo-

heptatrien 16a gebildet, das auf der Stufe des Diradikals 10a einen Ringschluß zwischen C-5 und C-7 verlangt. Da in diesem Fall die sich entsprechenden Positionen C-1 und C-5 unterschiedlich substituiert sind, besteht die Möglichkeit, die hier beobachtete Bevorzugung des einen Produktes auf den unterschiedlichen Substitutionsgrad des Diradikals zurückzuführen. Dies ist nicht möglich bei der N_2 -Abspaltung des deuterierten Diazopropan-*m*-Xylol-Adduktes 9b, die ein Diradikal 10b liefern sollte, dessen Symmetrie lediglich durch die Deuteriummarkierung der einen Methylgruppe gestört ist. Man erwartet, daß aus 9b die Cycloheptatriene 16b und 17b im Verhältnis 1 : 1 entstehen. Überraschend wird hier bei der thermisch induzierten N_2 -Abspaltung mit hoher Regioselektivität nur 16b als Produkt beobachtet. Die sensibilisierte Photolyse von 9b führt hingegen zu beiden Cycloheptatrienen 16b und

Schema 2 :

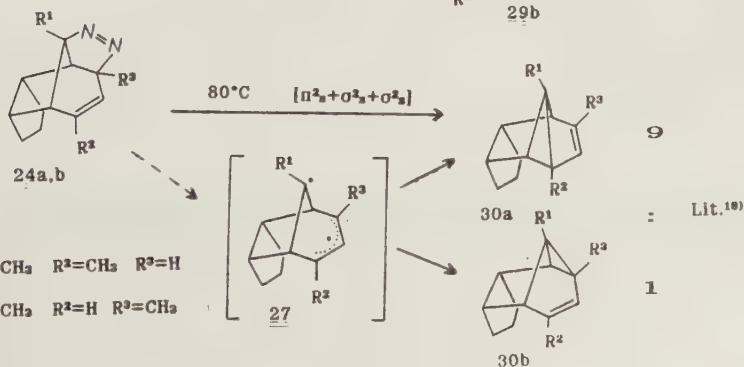
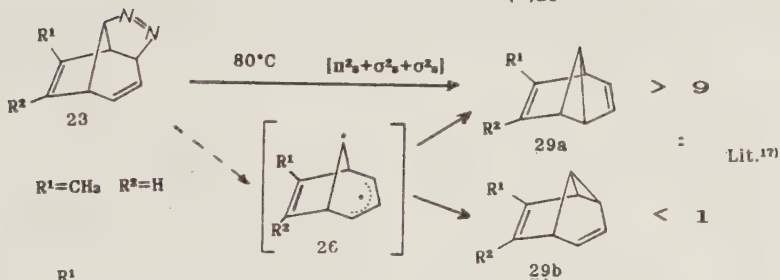
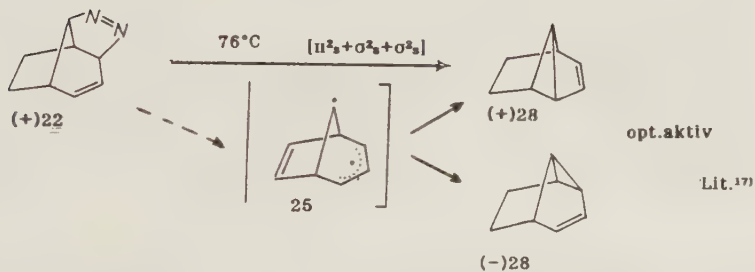
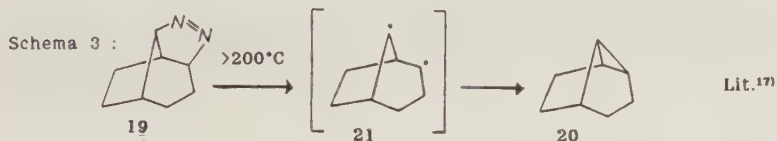


17b faktisch im Verhältnis 1 : 1. In diesem Fall scheint tatsächlich das symmetrische Diradikal 10b intermediär aufzutreten und für die Produktbildung verantwortlich zu sein.

Zur Erklärung der überraschenden Regioselektivität der thermischen N_2 -Eliminierung aus 9b wurde ein konzertierter Prozeß formuliert, bei dem die Spal-

tung der beiden C-N- Bindungen unter Ausbildung einer neuen Bindung zwischen C-5 und C-7 sowie Verschiebungen der Doppelbindungen erfolgt. Ein solcher Prozeß verlangt, daß die Ausbildung der neuen C-C Bindung mit Inversion der Konfiguration an C-7 stattfindet.

Konzertierte $[\pi^2_s + \sigma^2_s + \sigma^2_s]$ Prozesse (Schema 3) sind bereits von Askan¹⁷⁾ und Sheridan¹⁸⁾ formuliert worden, um die Regioselektivität der thermischen N₂-Eliminierung aus den polycyclischen Azoverbindungen 22, 23 und 24 zu erklären.



a: R¹=CH₃ R²=CH₃ R³=H

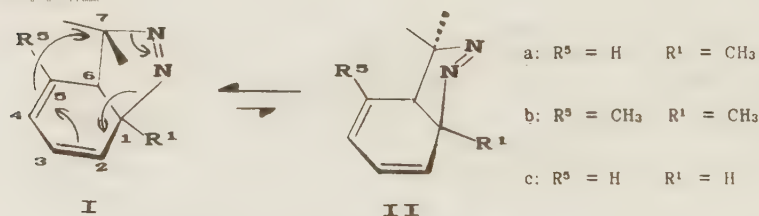
b: R¹=CH₃ R²=H R³=CH₃

Ein intermediäres Diradikal 25 - 27 hätte auch in diesen Fällen zum Verlust der Regioselektivität führen müssen.

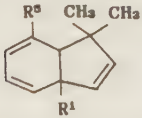
Kehren wir zurück zu den Aren-Diazoalkan-Addukten. Die Toluol- und *m*-Xylol-Diazopropan-Addukte 9a und 9b sind thermisch unterschiedlich stabil. In 9b erfolgt die N₂-Eliminierung bei 48.9°C 12.7 mal schneller als in 9a. Dieser Effekt der Methylgruppe läßt sich als zusätzliches Indiz dafür werten, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die neue Bindung zwischen C-5 und C-7 ausgebildet wird.

Eine besondere Rolle bei der Interpretation des regiochemischen Verlaufs der Reaktion spielt das Konformeren-Gleichgewicht zwischen den beiden möglichen strukturellen Anordnungen des Dihydropyrazolrings in 9a-c (Schema 4)¹⁶.

Schema 4 :



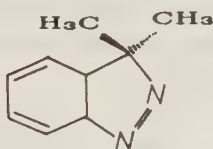
Tab.2: Berechnete Standardbildungsenthalpien der Dihydroindene 31a-c in den Konformationen I und II

	$\Delta H^{\circ}_f(\text{I})$ [kcal/mol]	$\Delta H^{\circ}_f(\text{II})$ [kcal/mol]	$\Delta \Delta H^{\circ}_f$ [kcal/mol]
a: R ⁵ = H R ¹ = CH ₃	26.0	33.1	7.1
b: R ⁵ = CH ₃ R ¹ = CH ₃	18.3	26.1	7.8
c: R ⁵ = H R ¹ = H	34.9	38.1	3.2

In der Konformation I ist eine frühzeitige Ausbildung der Bindung zwischen C-5 und C-7 - und damit der konzertierte Reaktionsweg - geometrisch

begünstigt. Die für die entsprechenden carbocyclischen Systeme 31a-c aus Kraftfeldrechnungen^{1b)} berechneten Standardbildungsenthalpien weisen darauf hin, daß diese Konformation auch die energetisch günstigste ist (Tabelle 2). Aufgrund dieser Ergebnisse sollte man erwarten, daß die Gleichgewichtslage durch Austausch der Methylgruppe von C-1 gegen Wasserstoff zugunsten der Konformation II beeinflußt und dadurch der konzertierte Prozeß an Bedeutung verlieren wird.

Ein Ziel der Arbeit war es daher, die Regioselektivität der N_2 -Eliminierung des Benzol-Diazopropan-Adduktes 32 zu untersuchen, bei dem die sterischen Effekte der Methylgruppen an C-1 und C-5 auf das konformative Gleichgewicht ausgeschlossen sein sollten.



32

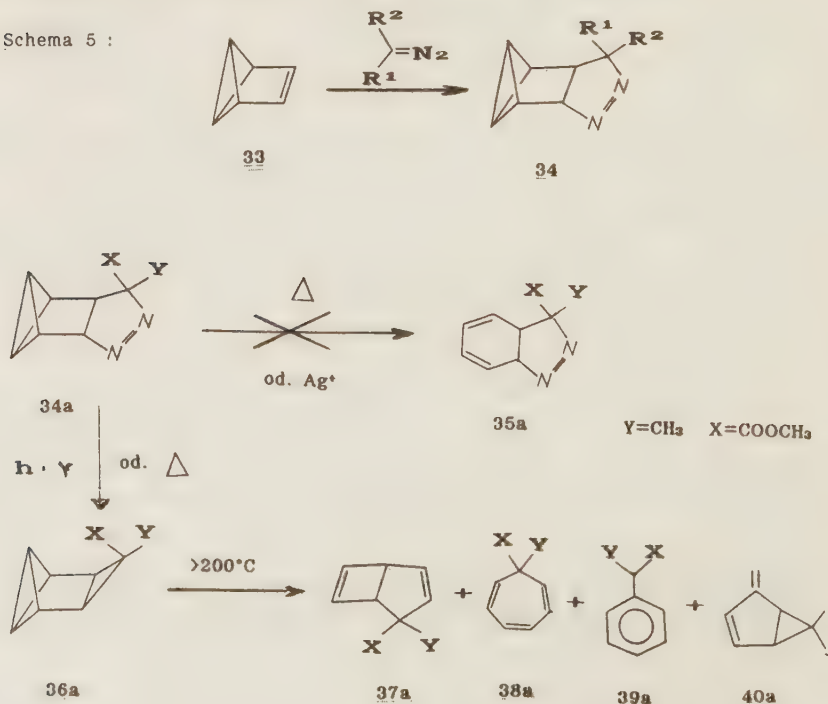
2. Diazoalkanaddukte an Benzol

2.1 Synthesekonzept

Wegen der geringen Reaktivität gegenüber 1,3-Dipolen ist eine direkte Umsetzung von Benzol oder seiner einfachen Derivate mit Diazoalkanen nicht möglich. Bisherige Versuche ^{16),19)} zur Darstellung der formalen Diazoalkanaddukte an Benzol nutzten daher die größere Reaktivität des gespannten Valenzisomeren Benzvalen **33** sowie die von Cyclohexadienderivaten.

Die von Cristl²⁰⁾ sowie Muskulus¹⁹⁾ beschriebenen Diazoalkanaddukte vom Typ **34** sind durch Umsetzung von Benzvalen²¹⁾ mit den entsprechenden Diazoalkanen leicht und in nahezu quantitativer Ausbeute erhältlich. Jedoch waren bisher alle Versuche erfolglos, die Öffnung der Bicyclobutaneinheit in diesen Verbindungen thermisch oder durch Übergangsmetallionen katalysiert einzuleiten (Schema 5).

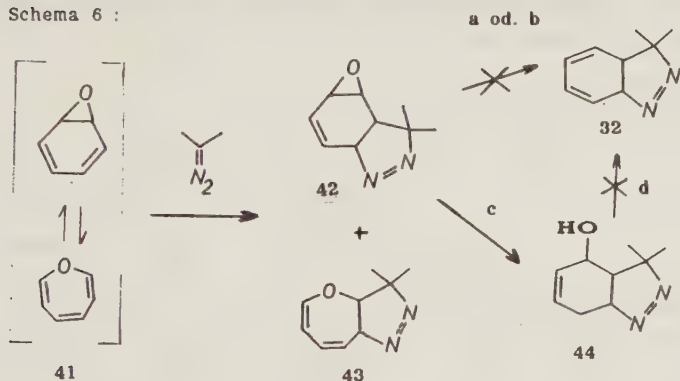
Schema 5 :



Daß die Verbindung 35a auch bei der thermisch induzierten Stickstoffabspaltung aus der Diazaverbindung 34a nicht als Zwischenstufe auftritt, konnte durch photochemische N_2 -Eliminierung und anschließende Thermolyse des tetracyclischen Produktes 36a wahrscheinlich gemacht werden¹⁹⁾. Beide Verbindungen führen zu identischen Produkten, woraus ersichtlich ist, daß die Stickstoffabspaltung der Öffnung der Bicyclobutaneinheit vorgelagert ist.

Versuche im Diazopropanaddukt an Benzoloxid den Epoxidring in eine Doppelbindung zu überführen und somit zum Diazopropan-Benzol-Addukt 32 zu gelangen (Schema 6), schlugen fehl¹⁶⁾.

Schema 6 :



a: KSeCN / CH_3OH b: $TMSCl$ / NaJ / CH_3CN c: $LiEt_2BH$

d: $MgCl$ / DBN / THF od. $MeLi$ / $TsCl$ / $LiCl$ / $HMPA$ / Et_2O

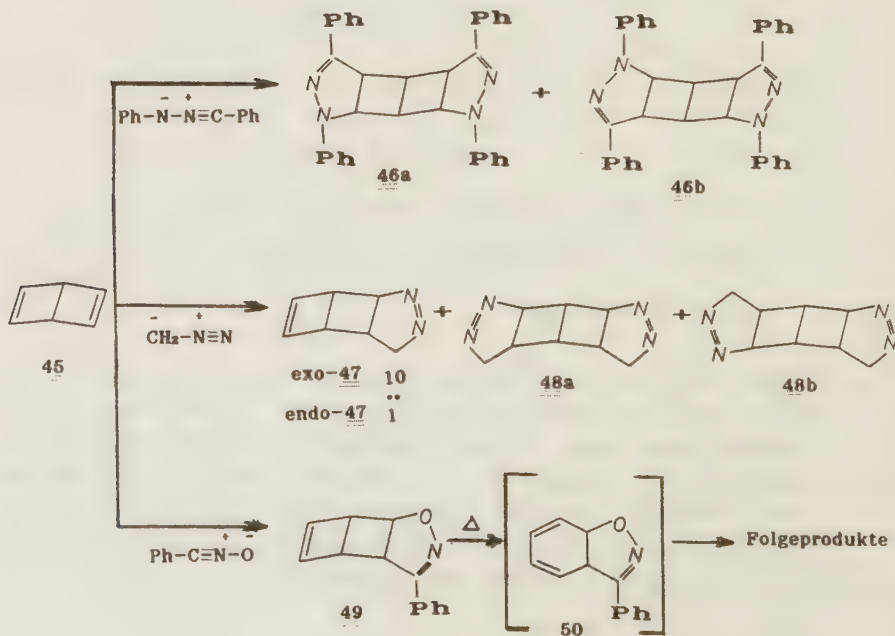
od. NBS / $(CH_3)_2S$ / CH_2Cl_2

Dieser Weg scheint aber auch im Hinblick auf unsere Fragestellung - die Untersuchung der Regiochemie der Deazetlierung - wenig geeignet, da es schwierig sein dürfte, die hierfür benötigte Deuteriummarkierung an C-1 einzuführen. So besteht auch in 32 die Gefahr, daß z.B. beim basischen H/D-Austausch in Nachbarschaft zur Diazafunktion über ein intermediäres Diazallylanion eine Doppelbindungsisomerisierung zum Δ_2 -Pyrazolin und damit letztlich die Ausbildung eines aromatischen Systems erfolgt²²⁾. Genau

dieser Reaktionsweg wurde bei der Synthese der Toluol- bzw. m-Xylol-Diazoalkanaddukte (s. Einleitung) durch Methylgruppensubstitution in α -Stellung zur Diazogruppe ausgeschlossen.

Mehr Erfolg auf dem Weg zum Dihydropyrazol 32 erhofften wir uns von der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Diazopropan an Bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (Dewarbenzol), ein weiteres, reaktives Valenzisomeres des Benzols. Zu Beginn unserer Untersuchungen war bekannt, daß Dewarbenzol mit Diphenylnitrilimin im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition reagiert ²³⁾. Kürzlich berichteten Christl et al. ²⁴⁾ von einem Addukt 45 eines Nitriloxides an Dewarbenzol und dessen Ringöffnung zum - unter den Reaktionsbedingungen nicht stabilen - formalen Benzol-Nitriloxidaddukt 50. Die Darstellung von Diazomethan-Dewarbenzoladdukten 47, 48 ist dort ebenfalls beschrieben (Schema 7).

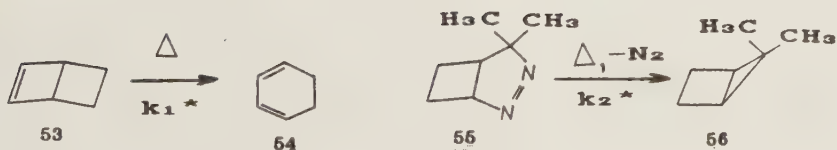
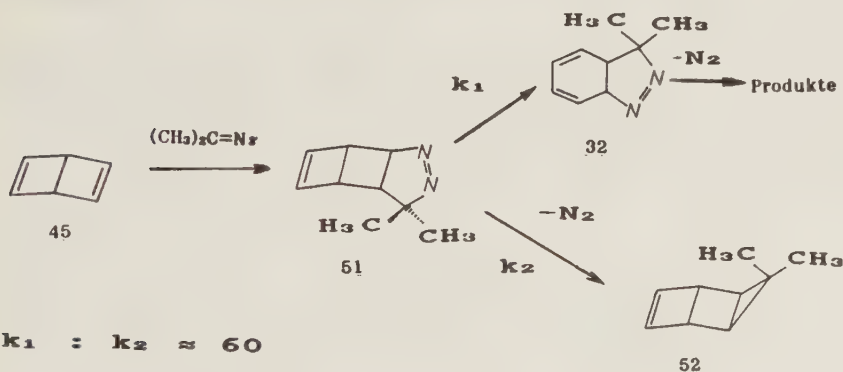
Schema 7:



Hinsichtlich der Bildung des gewünschten Zielmoleküls 32 aus dem zu erwartenden Diazopropanaddukt an Dewarbenzol 51 blieb nun die folgende Fragestellung : Wird bei der Thermolyse der Diazaverbindung zuerst Stickstoff abgespalten, was zur Bildung des Tricyclus 52 führen sollte, oder ist die Öffnung der Cyclobuteneneinheit zum Diazen 32 der Stickstoffeliminierung vorgelagert ?

Eine Antwort auf diese Frage suchten wir in dem Vergleich der kinetischen Daten der Modellverbindungen 53²⁵⁾ und 55¹⁹⁾. Die Aktivierungsparameter für die Ringöffnung im Bicyclo[2.2.0]hex-2-en 53 sowie die der Stickstoff-

Schema 8 :



$$E_a = 33.0 \text{ kcal / mol}$$

$$\lg A = 13.87$$

$$E_a = 39.8 \text{ kcal / mol}$$

$$\lg A = 15.87$$

$$k_1^*(120^\circ\text{C}) = 3.29 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2^*(120^\circ\text{C}) = 54.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

abspaltung im Pyrazolin 55 sollten sich in guter Näherung für eine Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten der beiden konkurrierenden Prozesse im Dewarbenzoladdukt 51 eignen.

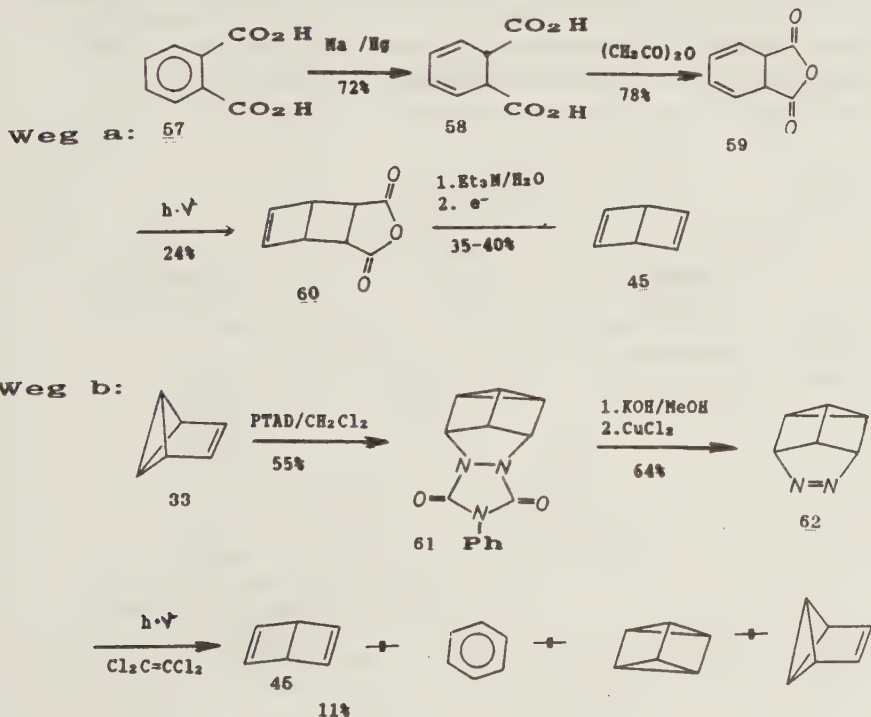
Der Vergleich der mit Hilfe dieser Daten berechenbaren Geschwindigkeitskonstanten zeigt, daß bei 120°C die Cyclobuten-Ringöffnung etwa um den Faktor 60 begünstigt und damit 32 das primäre Produkt der Thermolyse von 51 sein sollte. Wir entschlossen uns daher, zunächst die Synthese des Dewarbenzol-Diazopropanadduktes 51 zu versuchen.

2.2. Darstellung des Diazopropan-Adduktes an Dewarbenzol

Zur präparativen Darstellung von Dewarbenzol werden in der Literatur zwei alternative Synthesewege beschrieben. Die von van Tamelen und Mitarbeitern entwickelte Synthesesequenz²³⁾ nutzt das in 3 Schritten aus Phtalsäure erhaltliche Photoanhydrid **60**, aus dem durch oxidative Decarboxylierung in 35-40% Ausbeute Lösungen von Dewarbenzol dargestellt werden können.

Die zum ersten Mal von Trost et al.²⁶⁾ beschriebene und nach Katz und Acton²⁷⁾ ausgehend von Benzvalen in 39 % Ausbeute erhaltliche Diazaverbindung **62** führt bei der photochemisch induzierten N₂-Eliminierung ebenfalls zu substantiellen Mengen²⁴⁾ an Dewarbenzol.

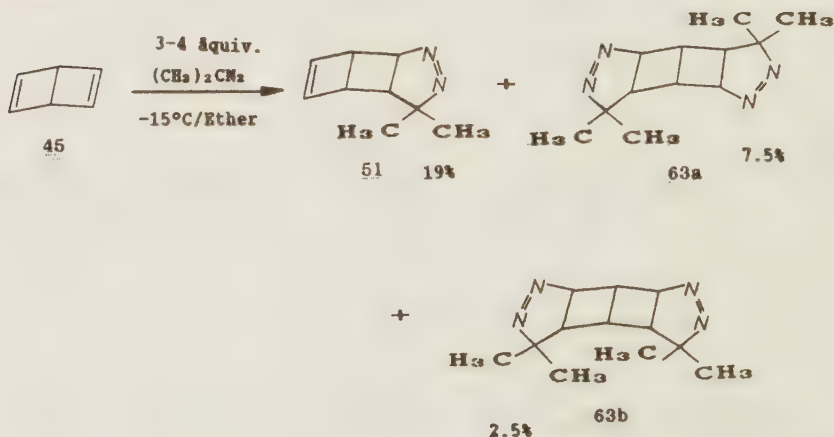
Schema 9 : Synthesewege zum Dewarbenzol



Bei der Photolyse der Diazaverbindung 61 werden in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen²⁸⁾ neben Dewarbenzol auch Benzvalen, Diazacyclooctatetraen, Benzol und Prisman in unterschiedlichen Mengen gefunden. Mit Blick auf eine saubere Reaktionsführung bei der Diazoalkanaddition läßt dieser Umstand bei vergleichbarer Gesamtausbeute der Synthesen (6.2% bzw. 5,4%) den Weg über das Photoanhydrid 60 attraktiver erscheinen.

Wir erhielten entsprechend den Angaben der Literatur²³⁾ aus dem Photoanhydrid 60 in 30-35 % Ausbeute Lösungen von Dewarbenzol in Pentan oder Dekalin nach der skizzierten Reaktionssequenz (Schema 10). Dieses ließ sich in einer Lösung von Dekalin ¹H-NMR spektroskopisch nachweisen²⁸⁾. Durch Bestrahlung kleinerer Mengen des Anhydrids 59 mit einem 125 W Quecksilberhochdruckbrenner konnte in Abwandlung der Literaturvorschrift²⁹⁾ die Ausbeute bei der Photocyclisierung von 59 auf 40-50 % gesteigert werden. Die Umsetzung der Dewarbenzol-Lösungen mit einem 3 bis 4-fachen Überschuß an 2-Diazopropan³⁰⁾ in Ether bei -15°C ergab nach chromatographischer Aufarbeitung das gewünschte 1:1 Addukt 51 in 19% Ausbeute neben einem Gemisch der 1:2 Addukte 63a und 63b im Verhältnis ca.2:1 (10% Ausbeute) sowie wechselnde Mengen an Acetonazin.

Schema 10:



Die Bildung der 1:2 Addukte konnte vollständig unterdrückt werden, wenn das Diazopropan in nur geringem Überschuß zugesetzt wurde. Da auch bei der niedrigen Reaktionstemperatur (-15°C) die Disproportionierung des Diazopropanes in erheblichem Umfang mit der Cycloaddition konkurriert, wurde in diesen Fällen ein nur unvollständiger Umsatz des Dewarbenzols erreicht. Zusätzliches Produkt 51 wurde dann durch Überdestillieren des überschüssigen Dewarbenzols mit dem Lösungsmittel und erneute Zugabe von Diazopropan gewonnen.

Die Struktur des 1 : 1 Adduktes folgt im wesentlichen aus dem ^1H -NMR-Spektrum (Abb.: 1). Die in der Tabelle 3 aufgeführte Zuordnung der Signale und Kopplungskonstanten ergibt sich aus dem 2D-COSY-NMR-Spektrum (Abb.2) von 51 sowie aus Doppelresonanzexperimenten (s.exp.Teil) und findet zusätzliche Bestätigung durch das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb.3).

Tab. 3 : ^1H -NMR-spektroskopische Daten von 51 (Benzol- d_6)

	δ / ppm	Signalform	Zuordnung, Kopplungen
	0.85	s ; 3H	9 - CH_3
	1.28	s ; 3H	9 - CH_3
	1.68	d,d ; 1H	1-H, $J_{1,6} = 4.5 \text{ Hz}$, $J_{1,2} = 1.5 \text{ Hz}$
	2.80	m ; 1H	2-H
	3.25	m ; 1H	5-H
	5.00	d,t ; 1H	6-H, $J_{5,6} \leq 1 \text{ Hz}$
	5.92	t ; 1H	3-H, $J_{2,3} = J_{3,4} = 1.5 \text{ Hz}$
	6.02	t ; 1H	4-H, $J_{3,4} = 2.4 \text{ Hz}$

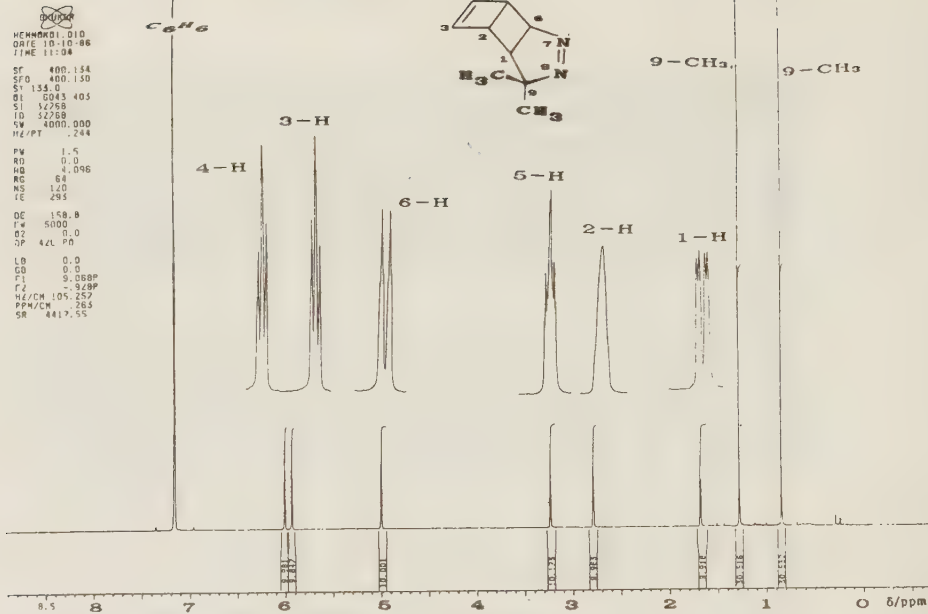


Abb. 1: ¹H-NMR-Spektrum von 5l (400 MHz, C₆D₆)

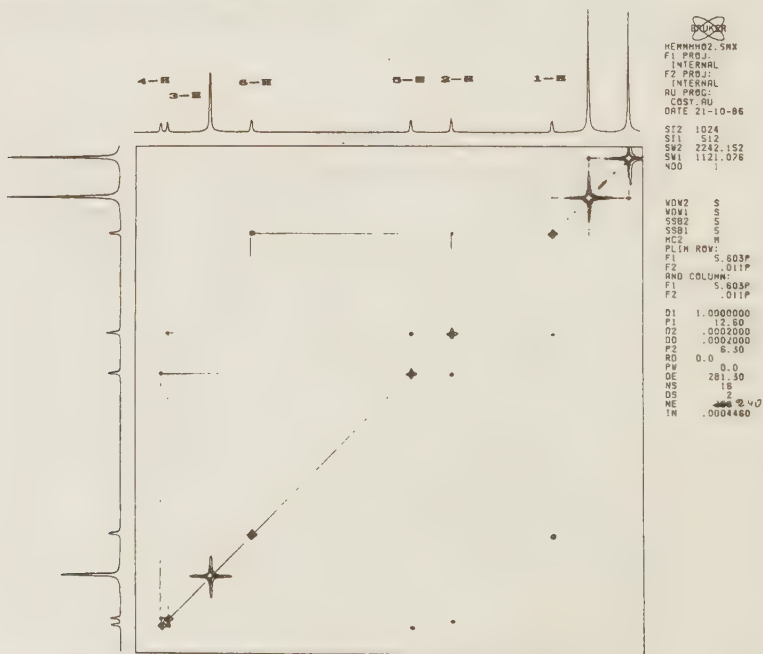
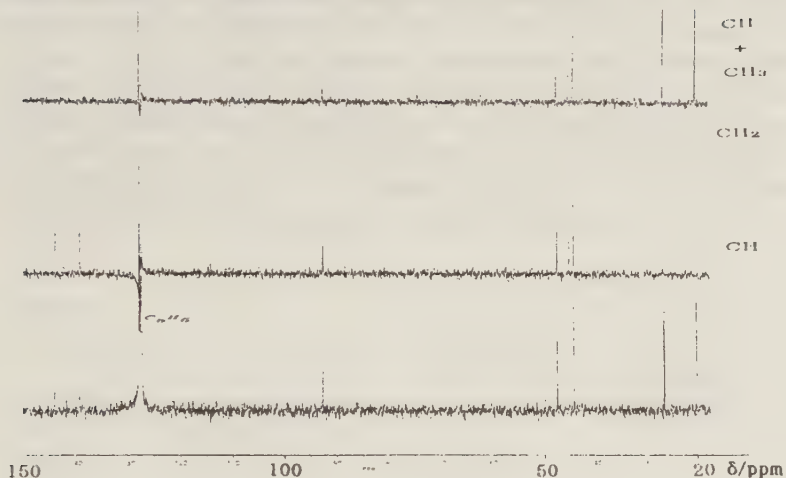


Abb. 2: ¹H-¹H-COSY-NMR-Spektrum von 5l (400 MHz, C₆D₆)

Abb. 3 : ^{13}C -NMR-Spektrum von 51 (100,62 MHz, C_6D_6 , DEPT)



Die exo-Anordnung des Dihydropyrazolringes in 51 folgt aus den Werten für die Kopplungskonstanten der Brückenkopfwasserstoffe $J_{5,6}$ und $J_{1,2}$. Diese im Vergleich zur 4,5 Hz-Kopplung von 1-H und 6-H mit $\leq 1,5$ Hz kleinen Werte lassen sich nur mit einer trans-Anordnung der betreffenden Protonen im Vierring vereinbaren*.

Die strukturelle Zuordnung der 1:2 Addukte 63a und 63b resultiert unmittelbar aus dem Vergleich ihrer ^1H -NMR-Spektren (s.exp.Teil). Während 63a drei Signalgruppen gleicher Intensität für die Brückenkopfprotonen zeigt, ist das Spektrum von 63b mit vier Signalgruppen im Verhältnis 2:1:1:2 deutlich

* Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen von Christl und Mattauch²⁴⁾ überein, die für die 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazomethan an Dewarbenzol eine starke Bevorzugung des exo-Angriffs (10:1) fanden. Die ausschließliche Bildung des exo-Produktes 51 erklärt sich aus dem größeren sterischen Anspruch von 2-Diazopropan.

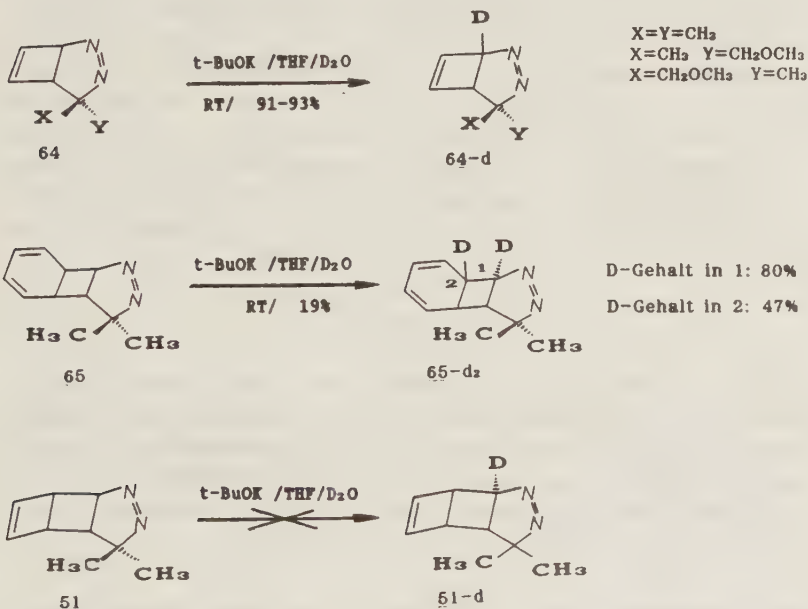
komplexer. Diese Daten stehen mit einer c_2 -Symmetrie von 63a und c_s -Symmetrie von 63b in Einklang und finden Bestätigung in den Ergebnissen der doppelten Addition anderer 1,3-Dipole an Dewarbenzol²⁴⁾.

Die Bevorzugung des "antiparallelen" Adduktes 63a im Falle der 1:2 Addition deutet auf einen gewissen dirigierenden Einfluß des Dihydropyrazolringes auf den stereochemischen Verlauf der zweiten Addition. Obwohl bei der entsprechenden Addition des Diazomethans eine vergleichsweise geringe Bevorzugung des antiparallelen Adduktes (55 : 45)²⁴⁾ gefunden wird, erscheinen sterische Gründe hierfür unwahrscheinlich.

2.2.1 Versuche zur Darstellung von 6-Deutero-9.9-dimethyl-7.8-diazatricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nona-3.7-dien 51-d

Aufbauend auf den Erfahrungen bei der Deuterierung der mit 51 strukturell verwandten gespannten Dihydropyrazole¹⁶⁾ 64 und 65 versuchten wir zunächst durch basisch induzierten H/D-Austausch unter kinetisch kontrollierten Bedingungen die in Nachbarschaft zur Diazafunktion markierte Verbindung 51-d zu erhalten.

Schema 11 :

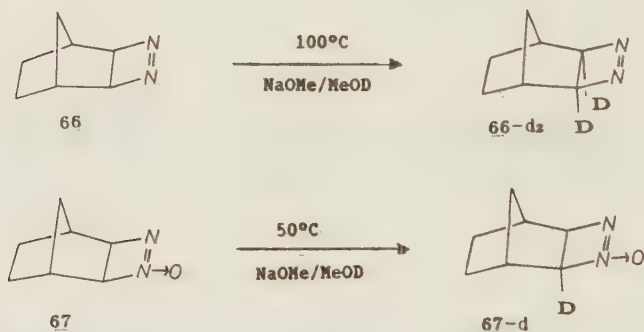


Unter den für die Deuterierung von 64 und 65 erfolgreichen Reaktionsbedingungen (25°C, t-BuOK, THF, D₂O) konnten wir im Fall von 51 ausschließlich unverändertes Ausgangsprodukt in 40-60% Ausbeute zurückgewinnen. Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 50°C und Verlängerung der Reaktionszeit hatte eine zunehmende Zersetzung von 51 zur Folge. Auch

beim Wechsel zu polarerem Lösungsmittel (DMSO- D_6 ; HMPT) und Einsatz von Kronenäther konnte jeweils nur unmarkiertes Ausgangsprodukt in wechselnden Ausbeuten erhalten werden.

Olsen³¹⁾ und Mitarbeitern gelang der Austausch der Wasserstoffe am α -Kohlenstoff der C-N-Bindung gegen Deuterium in den tricyclischen Substraten 66 und 67 mittels Natriummethanolat in Deuteriomethanol.

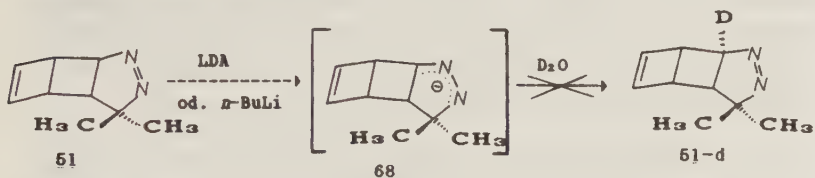
Schema 12 :



Auf die Diazaverbindung 51 übertragen, führte diese Reaktion bei den erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen zur Zersetzung der Ausgangsverbindung. Die im 1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung verfolgte Umsetzung bei niedrigeren Temperaturen (50°C) ließ selbst bei längeren Reaktionszeiten (48h) neben einer langsamen Zersetzung der Diazaverbindung keinerlei H/D-Austausch erkennen.

Mit *n*-Butyllithium oder Lithiumdiisopropylamid wurde schließlich noch versucht, durch Deprotonierung der Diazaverbindung das entsprechende Diazallylanion³²⁾ 68 zu generieren, welches dann mit D_2O zur markierten Diazaverbindung abgefangen werden sollte. Bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (Tab. 46, exp. Teil) gelang jeweils nur die Isolierung der unmarkierten Ausgangsverbindung 51 in 60-80% Ausbeute.

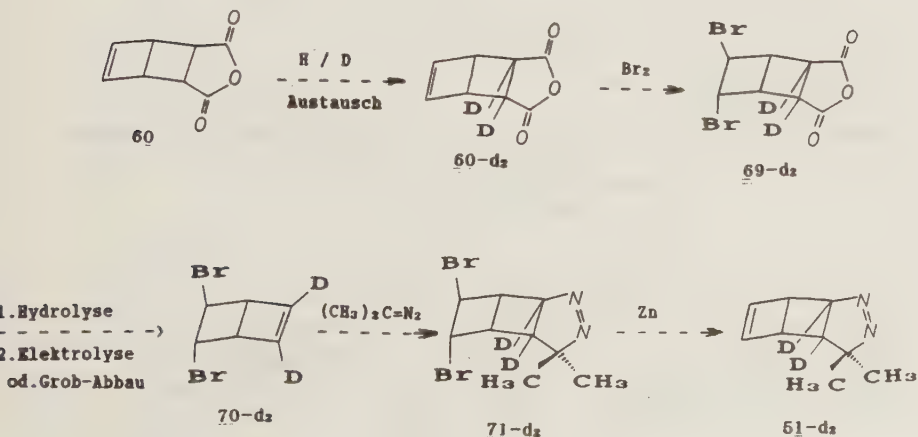
Offenbar reagiert das intermediäre Diazallylanion 68 - sofern es überhaupt unter den Reaktionsbedingungen gebildet wird - in Ausweichprozessen zum Δ_2 -Pyrazolin oder unter Umlagerung^{2,3)} zu polaren Produkten, die bei der Aufarbeitung nicht erfaßt wurden.



2.2.2 Versuche zur Darstellung von 1,6-Dideutero-9,9-Dimethyl-7,8-diazatricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nona-3,7,8-dien 51-d₂

Nachdem es nicht gelungen war, durch direkten H/D-Austausch aus 51 ein geeignet markiertes Substrat zur Untersuchung der Regiochemie der Stickstoffeliminierung von 32 zu erhalten, mußten wir nun das Deuterium in einem früheren Reaktionsschritt einführen. Nach der im Schema 13 gezeigten Reaktionssequenz sollte die Synthese der Verbindung 51-d₂ möglich sein, wobei die Einführung des Deuteriums auf der Stufe des Photoanhydrids 60

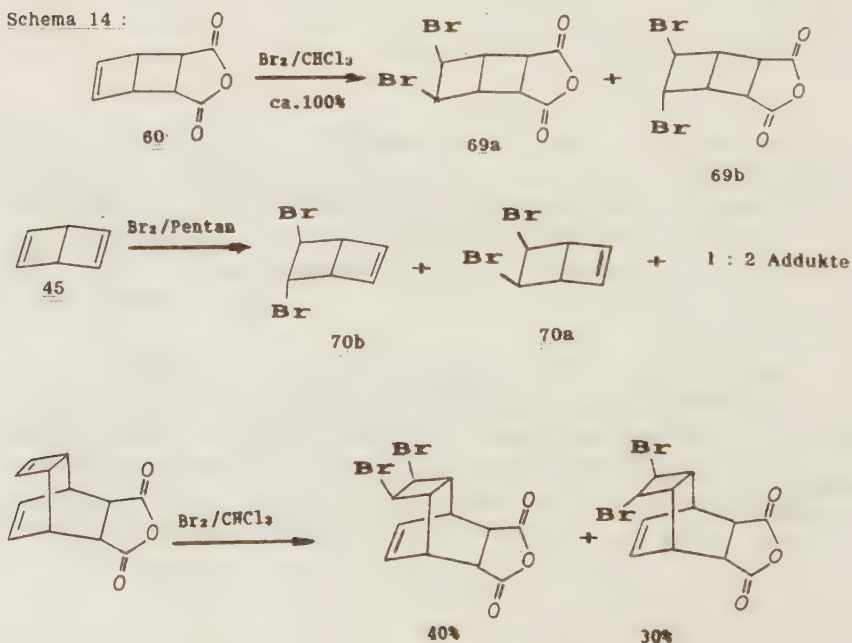
Schema 13 : Konzept zur Darstellung von 51-d₂



erfolgt. Die Tatsache, daß die Cyclobuten-Doppelbindung in 60 zunächst bromiert und erst im letzten Schritt durch die in strukturell ähnlichen Systemen^{3,4)} schon erfolgreich angewandte Debromierung wieder erzeugt wird, sollte es erlauben, die unter mäßigen Ausbeuten leidende Stufe des Dewarbenzols zu umgehen. Die oxydative Decarboxylierung des Dibromadduktes 69-d₂ schien uns der kritische Schritt dieser Synthese zu sein. Daher stellten wir zunächst die unmarkierte Dibromverbindung 69 her, um die Reaktionsbedingungen der Decarboxylierung zu testen.

Umsetzung des Anhydrids 60 mit elementarem Brom in Chloroform liefert in quantitativer Ausbeute die Verbindung 69, deren spektroskopische Daten mit der Struktur eines Dibromadduktes übereinstimmen. Dabei macht die komplexe Multiplizität der Signale im ¹H-NMR-Spektrum (s.exp.Teil) das Vorhandensein von isomeren cis- und trans-Dibromaddukten wahrscheinlich. Die normalerweise ungewöhnliche cis-Halogenierung von Olefinen findet man auch bei anderen Cyclobutenderivaten. So erhält man bei der Addition von Brom an Dewarbenzol^{2,3)} neben den trans-konfigurierten Di- und Tetra-bromiden substantielle Mengen der entsprechenden syn-Addukte. In der

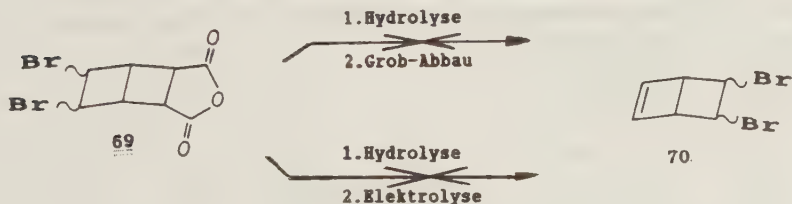
Schema 14 :



Literatur werden zur Erklärung der bei einer Reihe von Beispielen^{2,3)} (Schema 15) erfolgenden syn- Addition von Brom Mechanismen über unverbrückte Carbokationen diskutiert. Möglicherweise gewinnt in den [2.2.0]-Systemen wegen der im Bromonium-Ion auftretenden Ringspannung der Reaktionsweg über ein klassisches Carboniumion an Bedeutung, welches über einen Ionenpaar-Mechanismus zur syn-Addition führt. Die Hydrolyse und oxydative Decarboxylierung versuchten wir direkt mit dem Dibromadduktgemisch aus 69a und 69b durchzuführen. Umsetzung mit Blei(IV)acetat in Pyridin / Benzol nach Hydrolyse von 69a,b mit Triethylamin führte jedoch, wie das Fehlen entsprechender Cyclobutenresonanzen im ¹H-NMR-Spektrum des Produktes zeigt, nicht zum gewünschten Dibromolefin 70.

Auch die nach Standardmethoden^{3,6)} durchgeführte Elektrolyse des aus 69 erhältlichen Triethylammoniumsalzes ergab kein Dibromolefin 70 in nennenswerten Ausbeuten. Zwar zeigte das ¹H-NMR-Spektrum der außerordentlich instabilen Reaktionsmischung Signale in den für 70 charakteristischen Bereichen*, jedoch wurde wegen der minimalen Produktausbeute und der Komplexität des ¹H-NMR-Spektrums eine weitere Trennung und Analyse nicht durchgeführt.

Aufgrund der negativ verlaufenen Versuche bei der Decarboxylierung des unmarkierten Anhydrids 69 verzichteten wir auf Deuterierungsexperimente zur Darstellung des Photoanhydrids 60-d₂ und gaben den in Schema 13 dargestellten Syntheseweg an dieser Stelle auf.

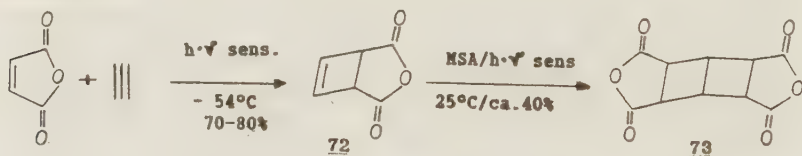


* Die spektroskopischen Eigenschaften des Dibromderivats 70 sind in der Literatur beschrieben^{2,3)}.

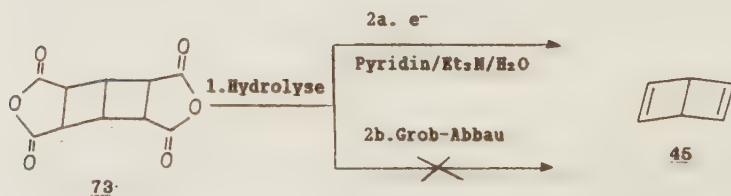
2.2.3 Darstellung von 1,3,4,6-Tetradeutero-9,9-dimethyl-7,8-diaza-tricyclo [4.3.0.0^{2,5}]nona-3,7-dien 51-d₄

Die Schlüsselrolle bei den weiteren Versuchen auf dem Weg zur Darstellung einer geeignet markierten Diazaverbindung kommt dem tetracyclischen Bisanhidrid 73 zu. Die Verbindung konnte auf bekanntem Wege³⁷⁾ durch zweifache Photoaddition von Maleinsäureanhydrid an Acetylen in insgesamt 28-32% Ausbeute erhalten werden (Schema 15).

Schema 15 :

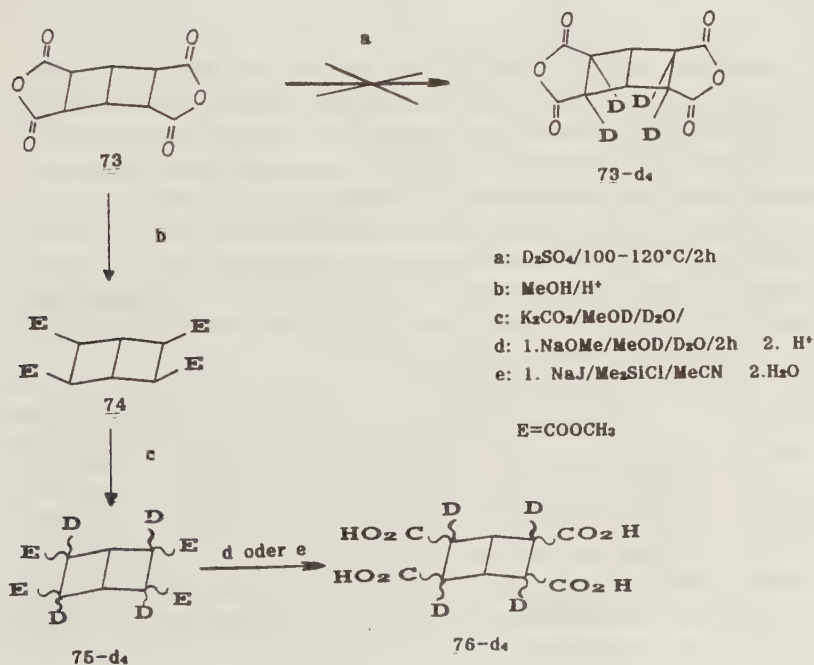


Wir fanden, daß sich aus dem all-exo konfigurierten Bisanhidrid 73 nach Überführen in das tetra-Triethylammoniumsalz und anschließender anodischer Oxydation in Pyridin / H₂O Dewarbenzol gewinnen ließ. Unter den Bedingungen des Grob-Abbaus³⁸⁾ ließ sich kein Dewarbenzol im Produktgemisch nachweisen. In der Hoffnung, die mit 2-5% niedrigen Ausbeuten der Elektrolyse durch Optimierung der Reaktionsbedingungen noch später verbessern zu können, versuchten wir als nächstes die Darstellung der deuterierten Tetracarbonsäure 76-d₄.



Direkter H/D Austausch mit Deuterioschwefelsäure nach der von Ahlgren et al.³⁹⁾ bei der Darstellung von 1,2-Dideuterocyclohexan-1,2-dicarbonsäureanhydrid mit Erfolg angewendeten Methode hatte beim Bisanhydrid 73 die Zerstörung des Systems zur Folge. Dies ist sicherlich auf die drastischen Reaktionsbedingungen (100-120°C, 2h) zurückzuführen. Da der basisch induzierte H/D Austausch von Carbonsäuresalzen⁴⁰⁾ nicht weniger drastische Bedingungen erfordert (z.B. Natriummethylat in siedendem Methanol über mehrere Tage), stellten wir den bekannten all-exo Methylester 74 des Systems her. Dieser wurde durch Veresterung mit Schwefelsäure in Methanol entsprechend der Literaturvorschrift⁴¹⁾ in 90 % Ausbeute erhalten. Unter milden Bedingungen konnten die in dieser Verbindung zur Esterfunktion α -ständigen Wasserstoffe gegen Deuterium ausgetauscht werden. Die Umsetzung

Schema 16 : Darstellung der deuterierten Carbonsäure 76-d₄



von 74 mit Kallumcarbonat in siedendem $\text{CH}_3\text{OD} / \text{D}_2\text{O}$ führte in 72% Ausbeute zu dem entsprechenden Tetradeuteriotetracarbonsäureester 75-d₄. bei dem aufgrund der Nichtäquivalenz der OCH_3 -Signale im ^1H -NMR-Spektrum und der D-Signale im ^2H -NMR-Spektrum (Abb. 43 bzw. Abb. 44, exp. Teil) während des H / D -Austausches eine Stereoisomerisierung der Estergruppen stattgefunden haben muß. Der massenspektroskopisch bestimmte Deuteriumgehalt von 75-d₄ ist in der Tabelle 4 aufgeführt. Wir haben keinen Versuch unternommen, die stereoisomeren Ester zu trennen.

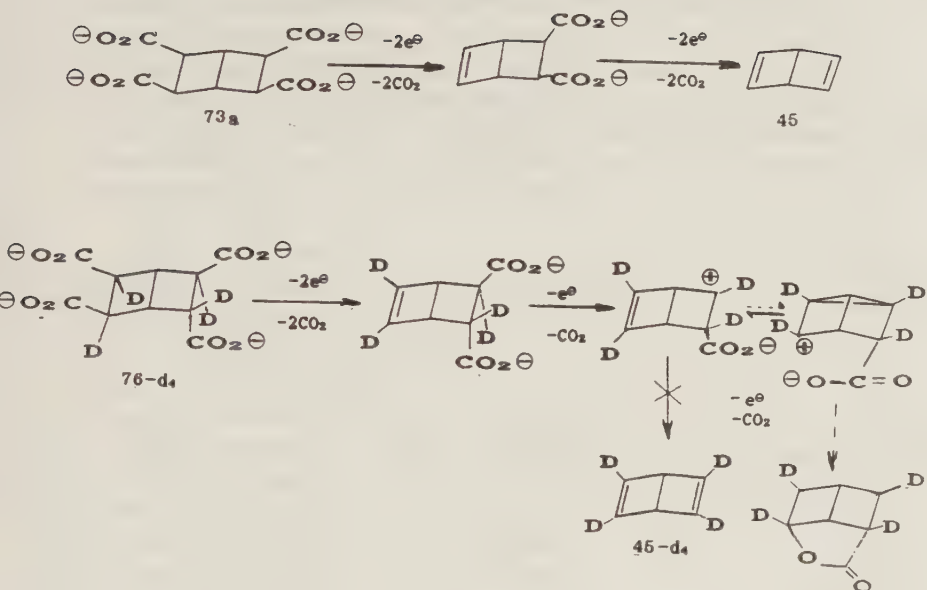
Tab. 4 : Massenspektroskopisch bestimmter Deuteriumgehalt in 75-d₄

D-Gehalt	75-d ₄	75-d ₃	75-d ₂	75-d ₁	75-d ₀
Anteil	76 %	15 %	7 %	2 %	< 1 %

Die Hydrolyse des Esters 75-d₄ gelang bei 50°C mit einer durch Lösen von Natrium in MeOD frisch hergestellten NaOMe -Lösung in Gegenwart von D_2O . Die Tetracarbonsäure 76-d₄ konnte nach Ansäuern und erschöpfendem Ausschütteln mit Ether in 80 % Ausbeute gewonnen werden. Als ökonomischer erwies sich die Überführung von 75-d₄ in den entsprechenden Trimethylsilylester⁴²⁾ mit in situ dargestelltem Trimethylsilyliodid⁴³⁾. Dabei wurde nach wässriger Aufarbeitung die Tetracarbonsäure 76-d₄ in 82 % Ausbeute erhalten. Nach massenspektroskopischer Analyse entsprach der Deuteriumgehalt der Verbindung dem des Ausgangsproduktes, unabhängig von der angewendeten Hydrolysemethode.

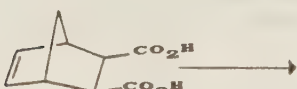
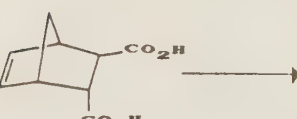
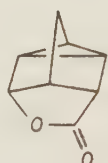
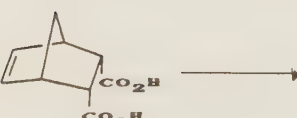
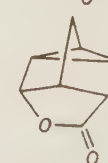
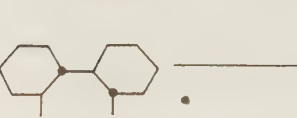
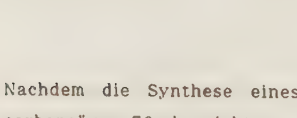
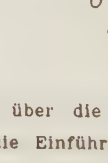
Überraschenderweise verlief die Elektrolyse der Tetracarbonsäure 76-d₄ erfolglos. Gaschromatographisch ließ sich als einziges flüchtiges Reaktionsprodukt nur Benzol in geringen Mengen nachweisen. Auch die Elektrolyse von 76-d₄ in Methanol⁴⁴⁾, die im Fall der exo,exo-Tetracarbonsäure 73a ca. 2% Dewarbenzol lieferte, ergab ebenfalls nur Benzol als gaschromatographisch nachweisbares Produkt. Versuche, die oxydative Decarboxylierung von 76-d₄ mit Blei(IV)acetat zu erreichen, blieben analog zur undeuterierten Verbindung 73a erfolglos.

Schema 17 :



Für das zur *exo,exo*-Tetracarbonsäure 73a unterschiedliche Verhalten von 76-d₄ ist offensichtlich die *endo* Position einer oder mehrerer Carboxylatgruppen verantwortlich. Bei bicyclischen und tricyclischen Olefinen (Tabelle 5) nimmt die Ausbeute der oxydativen Decarboxylierung stets ab, wenn eine oder beide Carboxylatfunktionen *endo*-ständig zu der schon vorhandenen Doppelbindung sind. Als neue Produkte findet man dann meist Lactone. Bei der oxydativen Decarboxylierung der Tetracarbonsäuren 73a und 76-d₄ dürfte die Ausbildung der Doppelbindungen in zwei Schritten erfolgen. Im Fall *endo*-ständiger Carboxylatgruppen könnte sich auf der Stufe des Monoolefins anstelle der zweiten Doppelbindung zum Dewarbenzol 45 ein Lactonring ausbilden. Wir haben jedoch nicht versucht, die Elektrolyse-mischung auf weniger flüchtige Produkte hin aufzuarbeiten.

Tab. 5 : Konkurrenz zwischen Eliminierung und Lactonbildung bei der oxydativen Decarboxylierung verschiedener Dicarbonsäuren.

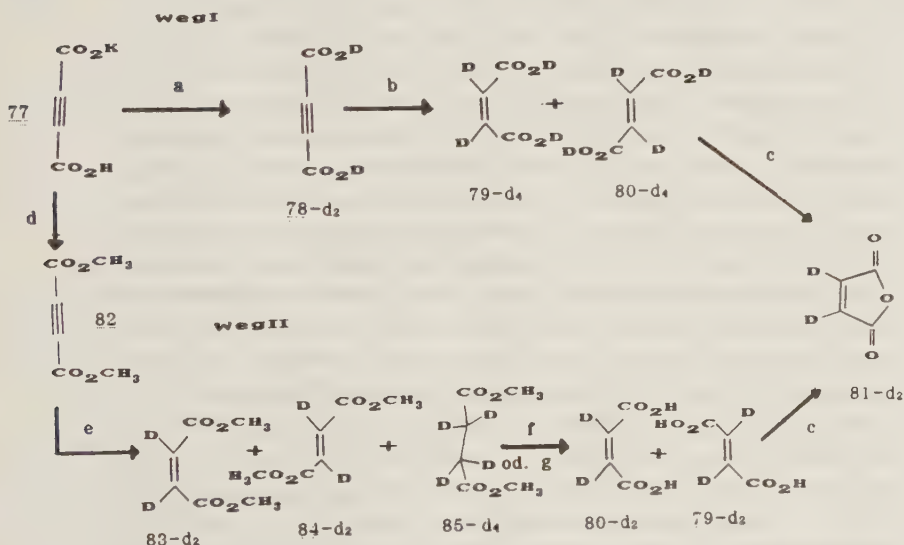
	Eliminierung	Lactonbildung	Lit.
	 15%		44b)
	 7%	+	 44b)
	 <1%	+	 44b)
	 15%	+	 44c)
	 5%	+	 44d)
	 5%	+	 45%

Nachdem die Synthese eines deuterierten Dewarbenzols über die Tetracarbonsäure 76-d₄ nicht zum Ziel geführt hatte, blieb die Einführung der Deuteriumatome in einem noch früheren Schritt der Synthese. Dafür bot sich die Darstellung des all-exo Anhydrids 73-d₄, analog der unmarkierten Verbindung aus deuteriertem Maleinsäureanhydrid (MSA-d₂) an. MSA-d₂ wurde bereits von verschiedenen Autoren⁴⁵⁾ in kleiner Menge für massen-

spektroskopische Untersuchungen dargestellt (Schema 18). Seine Synthese erfolgt durch Deuterierung von Acetylendicarbonsäure oder Acetylendicarbonsäuredimethylester in Gegenwart von Pd auf Aktivkohle und anschließender Dehydratisierung bzw. Esterhydrolyse und Dehydratisierung des erhaltenen Gemischs von Fumar- und Maleinsäure-d₂. Die Angaben der Literatur zu den Ausbeuten der Synthese sind widersprüchlich :

Die Deuterierung der C-C - Dreifachbindung verlief bei den einzelnen Autoren trotz gleichem Hydrierkatalysator (Pd/C) und vergleichbaren Reaktionsbedingungen - was Selektivität und Ausbeute anbelangte - offensichtlich unterschiedlich.

Schema 18 : Darstellung von Maleinsäureanhydrid-d₂



a: NaOH/D₂O/D⁺ b: Pd-Kat./D₂/Ether c: P₂O₅/Δ d: MeOH/H⁺

e: D₂/Pd-Kat./EtOAc f: HNO₃/H₂O/Δ g: H⁺/HCOOH/Δ

Die nach den Angaben der Literatur^{45a)} durchgeführte Deuterierung der aus dem Monokaliumsalz der Acetylendicarbonsäure erhältlichen deuterierten Dicarbonsäure 78-d₂ ergab nach Aufnahme der berechneten Menge Deuteriumgas ein Gemisch von Fumar- und Maleinsäure-d₂ neben nicht umgesetztem Ausgangsprodukt. Daraus konnte durch Dehydratisierung mit Phosphorpentoxid Maleinsäure-d₂ in 19 % Ausbeute (bezogen auf eingesetztes 77) erhalten werden. Der Deuteriumgehalt der Verbindung betrug nach massenspektroskopischer Analyse durchschnittlich 60 %.

Da die Gesamtausbeute der Synthese und der Deuterierungsgrad im Endprodukt mäßig war, verlagerten wir unser Interesse auf den alternativen Weg über den Dimethylester 82. Dieser Weg hat insbesondere den Vorteil, daß sich der Verlauf der Deuterierung dieses Substrates leicht gaschromatographisch verfolgen läßt. So optimierten wir zunächst die nach den Angaben der Literatur⁴⁵⁾ wenig befriedigend verlaufende Deuterierung.

Die Deuterierung verlief anfangs hinsichtlich Reaktionszeit, Selektivität und Produktausbeute uneinheitlich und wenig reproduzierbar (Tab.6, Ansätze 1-24). Unterschiedliche Katalysatoren wurden entweder gekauft oder nach Literaturangaben⁴⁶⁾ frisch hergestellt. Die Reaktionslösung färbte sich im Verlauf der Reaktion stets gelb und bei der anschließenden destillativen Aufarbeitung konnte neben polymeren Produkten eine weitere Verbindung isoliert werden, der aufgrund des Massenspektrums die Konstitution eines Dimeren (C₁₂H₁₂D₂O₈) zukommt. Auch sank die Geschwindigkeit der Deuteriumaufnahme, nachdem etwa ein Drittel der berechneten Menge an Deuterium verbraucht war, so drastisch, daß nur durch Zugabe von frischem Katalysator zusätzlicher Umsatz erreicht werden konnte. Reproduzierbare Ergebnisse (Tab 6,Ansatz 25-29) ergaben sich erst bei Verwendung von D₂O als Deuteriumquelle. Deuteriumgas wurde daraus mit metallischem Natrium entwickelt und in einer Gasbürette aufgefangen. Durch Einsatz eines frisch hergestellten Lindlar-Katalysators^{46b)} (10% Pd auf CaCO₃ mit 5 % Pb) in Essigester gelang die Darstellung von 1,2-Dideuteromaleinsäureester 85-d₂ in 90 % Ausbeute. Als Nebenprodukte findet man etwa 3 % Fumarsäuredimethylester-d₂ 84-d₂ neben 0.5-3 % Bernsteinsäuredimethylester-d₄ 85-d₄. Der Katalysator kann nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Essigester ohne nennenswerten Selektivitätsverlust erneut eingesetzt werden. Höhermolekulare Produkte wurden in diesem Fall nicht beobachtet. Inspektion des

Tab. 6 : Deuterierung von Acetylendicarbonsäuredimethylester

Nr.	Katalysator	Lsm.	t [h]	Umsatz [%] ^{a)}	MSDM [%] ^{b)}	FSDM [%] ^{b)}	BSDM [%] ^{b)}	Lit 46
1	Pd/BaSO ₄ 10%	Aceton	18	65	55	1.4	6.3	a
2	Pd/BaSO ₄ 10%	Aceton	10	62	48	1.4	8.3	a
3	Pd/BaSO ₄ 10%	Aceton	18	94	50	7	28	a
4	Pd/C 10%	Aceton	15	68	54	0.6	11,5	b
5	Pd/C 10%	EtOAc	18	70	60	1	30	c
6	Pd/C 5%	Ether	18	13	6	0.6	1.5	c
7	Pd/C 10%	MeOD	4	4	3	0.5	0.5	b
8	Wilkinson	Benzol	1	0	0	0	0	d
9	Raney Ni	Dioxan	6	20	4.3	1.7	14.0	e
10	Pd/C 10%	Aceton	16	20	15	0.7	0.8	a
11	Pd/C 10% *	Aceton	2.5	80	65	2.4	4.0	f
12	Pd/C 10% *	Aceton	4	64	1.6	1.6	2.6	f
13	Pd/C 10% **	Aceton	18	62	50	2	4	f
14	Pd/C 10% *	Aceton	2.5	98	20	12	45	f
15	Pd/C 10% *	Aceton	2.5	98	80	2	10	f
16	Pd/C 10%	EtOAc	18	40	33	1.6	5.1	f
17	Pd/CaCO ₃ 10%*	Aceton	8	63	50	1.2	1.5	g
18	Pd/CaCO ₃ 10%	EtOAc	17	48	43	2.2	2.8	g
19	Pd/CaCO ₃ /Pb	EtOAc	20	30	25	1.4	1.8	h
20	Pd/CaCO ₃ /Pb*	EtOAc	20	37	32	1.5	1.6	h
21	Pd/CaCO ₃ /Pb*	EtOAc	18	20	19	1.0	0.3	h
22	Pd/CaCO ₃ /Pb*	Aceton	10	11	9.7	1.0	0.1	h
23	Pd/CaCO ₃ *	EtOAc	3	64	57	1.6	5.9	g
24	Pd/CaCO ₃	EtOAc	18	28	27	1.6	1.9	g
25	Pd/CaCO ₃ *	EtOAc	6	76	69	2.6	4.2	g
26	Pd/C 10% *	EtOAc	6	73	53	5.2	14.7	f
27	Pd/CaCO ₃ /Pb*	EtOAc	9	90	86	2.9	0.4	h
28	Pd/CaCO ₃ /Pb*	EtOAc	8	98	90	3.0	1.0	h
29	Pd/CaCO ₃ /Pb**	EtOAc	8	94	88	3	3	h

a) Aus dem gaschromatographisch bestimmten Verhältnis von Edukt : Produkt in der Reaktionslösung.

b) Berechnet aus der Produktausbeute nach Aufarbeitung der Reaktionslösung.

* jeweils frisch nach Literaturvorschrift hergestellt

**aus Ansatz 11 nach Abfiltrieren erneut eingesetzt.

**aus Ansatz 28 nach Abfiltrieren erneut eingesetzt.

bei den anfänglichen Deuterierungsexperimenten verwendeten Deuteriumgases (aus einer Stahlflasche), zeigte ,daß dieses mit übelriechenden Bestandteilen (H_2S , Phosphorwasserstoffverb.) verunreinigt war, deren Wirkung als Katalysatorgifte^{46b)} die anfänglichen Schwierigkeiten bei der Deuterierung erklärt.

Die Hydrolyse des Dimethylesters $83-d_2$ nach der in der Literatur⁴⁹⁾ angegebenen Methode führt in siedender, wässriger HNO_3 in 70 % Rohausbeute zur Dideuteromaleinsäure $80-d_2$.

Erfolgt die Hydrolyse des Esters $83-d_2$ durch Umestern mit Ameisensäure und kontinuierliches Abdestillieren des Ameisensäuremethylesters aus der Gleichgewichtsmischung⁴⁷⁾, so erhält man die deuterierte Maleinsäure in noch größerer Reinheit und Ausbeute (88 %). Versuche mit undeuteriertem Maleinsäuredimethylester zeigten, daß eine Isomerisierung zur Fumarsäure unter den Reaktionsbedingungen nicht stattfindet. Bei der Reaktion von $83-d_2$ mit Trimethylsilyliodid (entweder mit nach Literaturangaben hergestelltem⁴²⁾ oder in situ erzeugtem⁴²⁾ TMSJ) und anschließender Hydrolyse des Silylesters findet man nur Fumarsäure als Produkt (Ausbeute 83%). Offensichtlich bewirken die bei der Reaktion entstehenden Spuren von Jod eine vollständige cis-trans-Isomerisierung der Doppelbindung. Die Umesterung in Ameisensäure erwies sich somit als beste Methode zur Hydrolyse des Esters. Erwartungsgemäß erfolgte unter den sauren Bedingungen kein Deuteriumverlust im Verlauf der Hydrolyse.

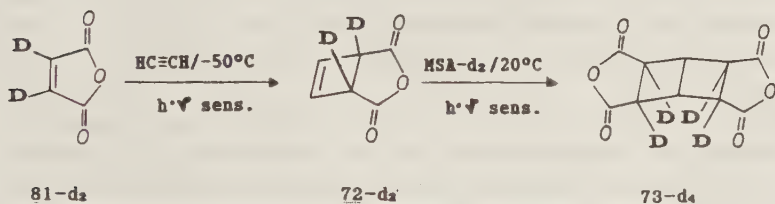
Die Dehydratisierung von $80-d_2$ führten wir nach der Literaturvorschrift⁴⁵⁾ durch Mischen mit P_2O_5 und Sublimation des Anhydrids durch. MSA- d_2 konnte in Form weißer Nadeln in 92 % Ausbeute gewonnen werden. Die IR- und massenspektroskopischen Daten entsprachen denen der Literatur^{45c)}. Tabelle 7. zeigt die massenspektroskopisch bestimmte Deuteriumverteilung.

Tab. 7 : Massenspektroskopisch bestimmter Deuteriumgehalt von $81-d_2$.

D-Gehalt	$81-d_2$	$81-d_1$	$81-d_0$
Anteil	88.23 %	10.06 %	1.71 %

Das deuterierte Bisanhydrid 73-d₄ konnte aus 81-d₂ auf die gleiche Weise wie die undeuterierte Verbindung 73 hergestellt werden²⁷⁾(Schema 19). Das Cyclobutenanhydrid 72-d₂ wurde zunächst durch Bestrahlung von 81-d₂ in einer Acetylenesättigten Acetonlösung bei -50°C erhalten. Nach der chromatographischen Reinigung fiel die Verbindung in 87-93 % Ausbeute an. Photochemische Addition eines weiteren Moläquivalentes MSA-d₂ an 72-d₂ bei Raumtemperatur in etherischer Lösung ergibt das Bisanhydrid 73-d₄ in 66% Ausbeute. Die um ca. 10 % höhere Ausbeute im Vergleich zur analogen Reaktion der undeuterten Verbindung erklärt sich aus der geringeren Ansatzgröße und dem damit verbundenen schnelleren Umsatz bei gleicher Lichtquelle.

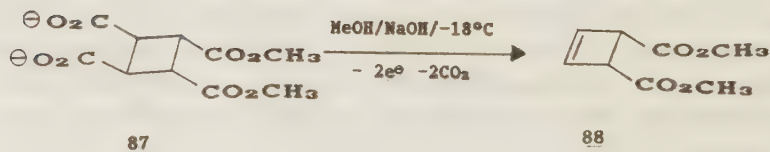
Schema 19 :



Wenn bei der Photolyse nicht wasserfreier Ether verwendet wurde, war das Bisanhydrid bereits deutlich mit der Tetracarbonsäure 86-d₄ verunreinigt. Im ¹H-NMR-Spektrum von 72-d₂ betrug das Verhältnis der allylischen und vinyllischen Wasserstoffe 3,4-H und 1-,2-H 2.0 : 0.141. Im ²H-NMR-Spektrum der Verbindung beobachtet man nur das Signal bei δ = 4.15 ppm (1-,2-H). Der Gesamt-D-Gehalt der Verbindungen 72-d₂ und 73-d₄ wurde ¹H-NMR-spektroskopisch zu 93 % bzw 92.5 % bestimmt. Der Vergleich der Massenspektren der markierten und unmarkierten Verbindungen zeigt ebenfalls, daß im Verlauf der Photoaddition der ursprüngliche D-Gehalt unverändert bleibt.

Zur Darstellung von Tetradeutero-Dewarbenzol 45-d₄ wird das Bisanhydrid 73-d₄, wie bereits beschrieben, in das Triethylammoniumsalz der Tetracarbonsäure überführt und anodisch decarboxyliert. Zur Optimierung der geringen Ausbeute der Reaktion (4-6 %) wurde die Elektrolyse unter verschiedenen Bedingungen in unterschiedlichen Reaktionsmedien ^{23, 36, 49} durchgeführt (Tab. 8). In der Hoffnung entsprechend der Synthese des Cyclobutenesters 88 in Methanol⁴⁹ als Solvens zu besseren Ergebnissen zu gelangen, lösten wir die aus dem Anhydrid durch Hydrolyse leicht zugängliche Tetracarbonsäure in Methanol und decarboxylierten diese in der Gegenwart eines halben Moläquivalentes NaOH (1N -Lösung in Wasser) bis zur annähernd neutralen Reaktion der Elektrolyselösung. Doch weder diese Methode noch die Elektrolyse des Triethylammoniumsalzes in Methanol / Wasser ⁴⁹ führten zu signifikanten, gaschromatographisch nachweisbaren Mengen an Dewarbenzol. Es konnte jeweils Benzol als Hauptprodukt der Reaktion nachgewiesen werden. Dieses entsteht auch bei der oxidativen Decarboxylierung in Acetonitril⁵⁰ in Gegenwart von Tetrabutylammoniumperchlorat oder Tetrabutylammoniumfluoroborat⁵¹ als Leitsalze in 10-18% Ausbeute als einziges gaschromatographisch nachweisbares Produkt der Reaktion .

Dieser Umstand weist darauf hin, daß unter den Reaktionsbedingungen die Oxidation der Carboxylatgruppen über die radikalischen Zwischenstufen hinaus zum entsprechenden Kation erfolgt, welches sich dann durch Öffnung des [2.2.0]-Systems stabilisiert und schließlich zum aromatischen System führt⁵².



Tab 8 : Elektrolytische Oxidation von 73 bzw. 73-d.

Nr.	73	Elektrolyt	Et ₃ N	T	U _a	I _a		
	[mmol]	[ml]	[mmol]	[°C]	[V]	[mA]	[%] ^{a)}	[%] ^{a)}
1	4.4	95% Py 100	5.8	-15	60	250	3.8	0.5
2	8.8	90% Py 100	18.2	0	80	600	1.5	1.0
3	2.2	90% Py 100	10.0	-10	100	400	2.2	1.5
4	2.2	90% Py 100	9.0	-10	100	400	6.1	0.6
5	2.2	90% Py 100	7.3	-10	60	400	1.2	0.2
6	4.4	90% Py 100	9.0	-5	60	400	3.6	1.0
7	4.4	90% Py 50	5.4	-10	100	300	3.6	<0.1
8	4.4	90% Py 100	10.0	-5	60	350	6.1	1.8
9	2.2	90% Py 100	9.0	-15	80	400	2.0	0.3
10	4.4	90% Py 100	9.0	-10	100	400	5.7	1.0
11	4.4	90% Py 200	17.4	-15	60	280	4.0	0.9
12	4.4	90% Py 100	10.0	-10	120	650	5.8	0.2
13	4.4	90% Py 50	10.0	-20	60	150	3.1	0.3
14	4.4	90% Py 50	10.0	-30	120	600	2.2	4.4
15	6.6	90% Py 100	9.0	-10	100	400	4.3	1.0
16	2.2	90% Py 100	5.4	-10	120	650	3.0	0.2
17	2.2	MeOH Py H ₂ O	5.4	-10	26	330	<0.1	10
18	2.2	MeOH H ₂ O Na ⁺	-	-20	120	500	2.0	1.5
19	4.4	90% Py 150 1g TBAP ^{b)}	72.6	-10	60	550	8.8	0.4
20	8.8	90% Py 180 1g TBAP	72.6	-15	35	500	6.2	0.5
21	4.4	90% Py 150 0.5g TBAP	43.6	-15	60	550	6.1	0.5
22	4.4	93% Py 150 0.5g TBAP	43.6	-15	60	500	8.9	0.4
23	4.4	93% Py 150 0.5g TBAF ^{c)}	51.0	-15	60	500	5.9	0.3
24	4.4	93% Py 150 1g TBAP	43.6	-15	60	550	7.8	0.6
25	8.8	93% Py 150 1g TBAP	72.6	-15	60	525	12.0	0.8
26	2.2	90% Py 100 0.3g TBAF	36.3	-15	60	500	8.8	2.6
27	4.4	CH ₃ CN 100 0.5g TBAP, Et ₃ N 4ml	-	-10	20	700	<0.1	18
28	4.4	85% AN ^{d)} 100 0.5g TBAF	5	-20	5	200	<0.1	10
29	4.4	AN 100 0.5g TBAF	-	-15	10	250	<0.1	15

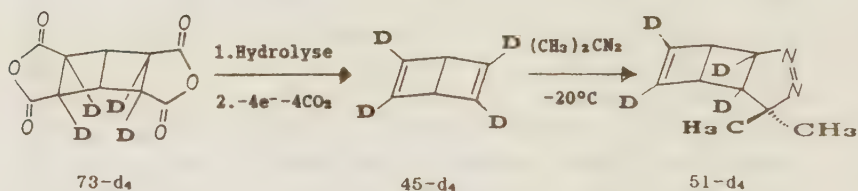
^{a)} gaschromatographisch mit Cyclohexan als Standard best. Ausbeute

^{b), c)} TBAP = (n-Bu)₄N⁺CLO₄⁻, TBAF = (n-Bu)₄N⁺BF₄⁻

^{d)} AN = Acetonitril mit 15% H₂O

Schließlich konnte die Ausbeute der Elektrolyse durch die Zugabe von Tetra-*n*-Butylammoniumsalzen^{5,1)} (als Perchlorat oder Tetrafluorborat) sowie durch Erhöhung der Triethylaminkonzentration auf 8-12 % gesteigert werden. Als Folge der Anwesenheit des Leitsalzes läßt sich die Stromdichte im Elektrolyten vergrößern, ohne daß eine merklich erhöhte Wärmeentwicklung beobachtet wird. Allerdings verlängert sich die Reaktionszeit dadurch, daß der Transport des Substrates zur Elektrode erschwert wird, auf etwa das doppelte des ursprünglichen Wertes. Die geringere Substratkonzentration in der Nähe der Elektroden verringert jedoch auch die Gefahr intermolekularer Konkurrenzreaktionen (z.B. Dimerisierung der radikalischen Zwischenstufen).

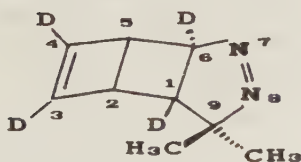
Schema 20 :



Die Darstellung der Diazaverbindung 51-d₄ erfolgt entsprechend der Synthese der undeuterierten Verbindung durch Umsetzen der bei der Elektrolyse gewonnenen Lösung von Tetradeuterodewarbenzol mit der 1 bis 1,5-fachen Menge an 2-Diazopropan in Ether bei -20°C. Nach einer Reaktionszeit von 2-3 Tagen wird nicht umgesetztes Dewarbenzol 45-d₄ zusammen mit dem Lösungsmittel abdestilliert und die Diazaverbindung 51-d₄ gaschromatographisch vom Disproportionierungsprodukt des Diazopropanes getrennt. Bisaddukte von 2-Diazopropan an Tetradeuterodewarbenzol werden unter den Reaktionsbedingungen nicht beobachtet. Durch destillative Aufarbeitung der aus mehreren Ansätzen vereinigten Lösungsmittelfractionen und erneute Umsetzung der daraus gewonnenen Lösungen von 45-d₄ kann die Diazaverbindung in 9,6-14,4 % Ausbeute aus dem Dewarbenzol erhalten werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 51-d₄ (Abb.4) zeigt für die Brückenkopfprotonen 5-H und 2-H eine gegenüber den entsprechenden Signalen von 51 zum Dublett ($J_{5,2} = 2.5$ Hz) vereinfachte Absorption bei $\delta = 2.78$ ppm bzw. 3.22 ppm. Im ^2H -NMR-Spektrum der Verbindung (Abb. 5) erscheinen erwartungsgemäß vier Signale etwa gleicher Intensität am Ort der Protonen 6-,1-H und 3-,4-H. Das Fehlen von Absorptionen am Ort von 2-H bzw. 5-H im Deuteriumspektrum zeigt, daß dort kein D-Einbau in spektroskopisch nachweisbaren Mengen erfolgt ist. Die Bestimmung des Deuteriumgehaltes der Verbindung erfolgt durch Vergleich der ^1H -NMR- und ^2H -NMR-Spektren von 51 und 51-d₄ aus den Integrationsverhältnissen der deutlich getrennten Signale (1-H: 91 %, 6-H: 90.7 %, 4-H: 91.7 %, 3-H: 92.1 %). In Tabelle 9 sind die entsprechenden Daten für die einzelnen Protonen zusammengestellt.

Tab. 9: ^1H -NMR (400 MHz, Benzol-d₆) bzw. ^2H -NMR (61.4 MHz, C₆H₁₂, CDCl₃) spektroskopische Daten von 51 und 51-d₄.



rel. Signal Intensität^{a)}

Protonen	δ [ppm]	51	51-d ₄
		^1H -NMR	^2H -NMR (δ ppm)
9-CH ₃	0.85	3.015 (s)	3.016 (s)
9-CH ₃	1.28	3.014 (s)	3.090 (s)
1-H	1.68	0.979 (dd)	$\approx 0.093^b$ (dd) 1.092 (2.10)
2-H	2.80	0.986 (m)	0.991 (d) -
5-H	3.25	1.005 (m)	0.973 (d) -
6-H	5.00	0.988 (dt)	0.0949 (dt) 1.000 (5.25)
3-H	5.92	0.972 (t)	0.0842 (t) (6.40)
4-H	6.02	0.986 (t)	0.0801 (t) 1.889 (6.50)

^{a)} bezogen auf die Intensität der Signale von 9-CH₃ sowie 2-H und 5-H.

^{b)} Im ^1H -NMR-Spektrum nicht integriert.

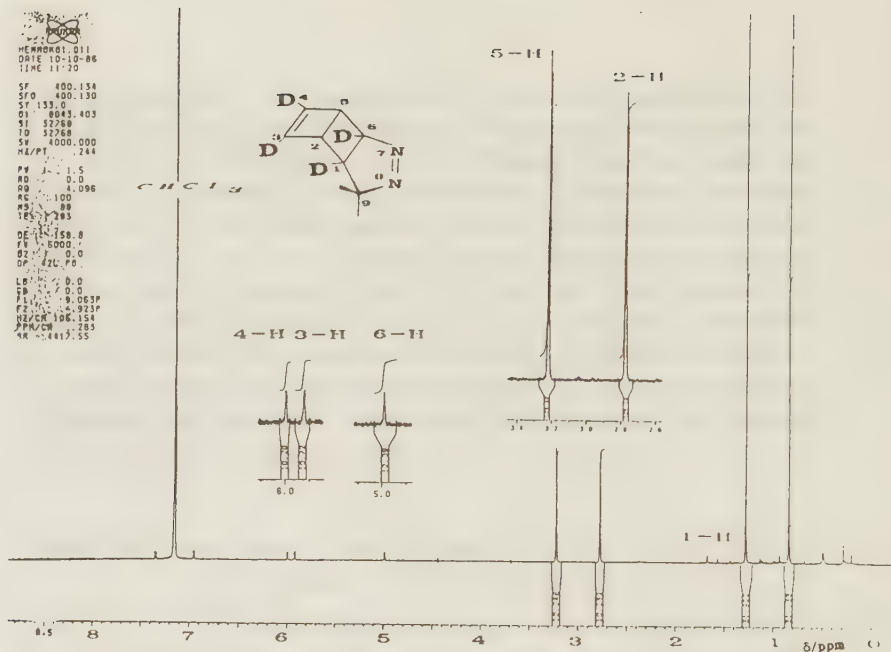


Abb. 4 : ^1H -NMR-Spektrum von 51-d_4 (400 MHz, C_6D_6).

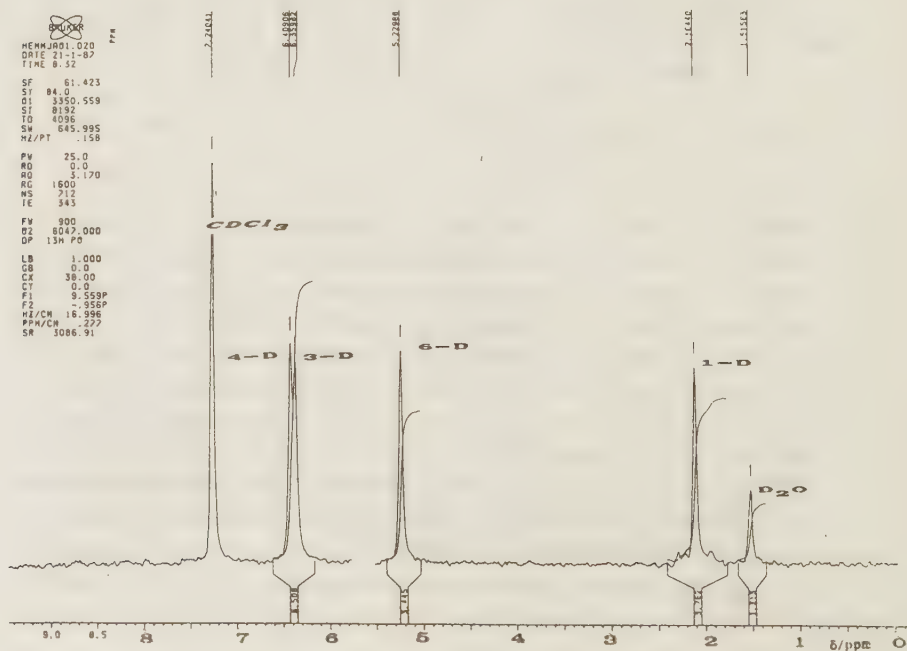
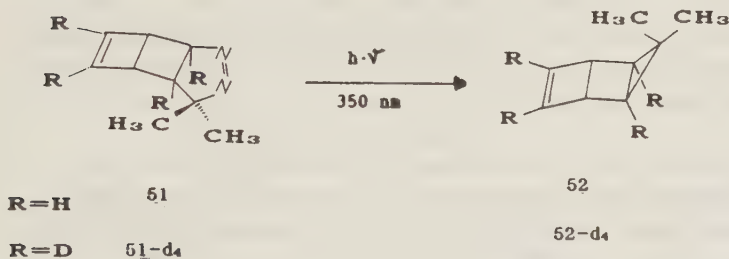


Abb. 5 : ^2H -NMR-Spektrum von 51-d_4 (61.4 MHz, C_6H_6 , CDCl_3).

2.3 Photolyse der Diazaverbindung 51 und 51-d₄

Die Bestrahlung der Diazaverbindung 51 und 51-d₄ bei Wellenlängen im Bereich von 350 nm führt zum Tricyclus 52 bzw. 52-d₄ und entspricht damit den Ergebnissen der photochemischen N₂-Eliminierung aus anderen polycyclischen Dihydropyrazolderivaten⁵³⁾. 52 bzw. 52-d₄ kann als einziges flüchtiges Produkt durch Kurzwegdestillation und gaschromatographische Trennung isoliert werden. Sorgfältiger Ausschluß katalytisch bedingter Nebenreaktionen durch Desaktivieren der Reaktionsgefäße mit Triethylamin oder Hexamethyldisilazan ist zur Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse essentiell. Je nach Reaktionsbedingungen (Tab.46,S.166) beträgt die Ausbeute an 52 bzw. 52-d₄ zwischen 50 und 26%.

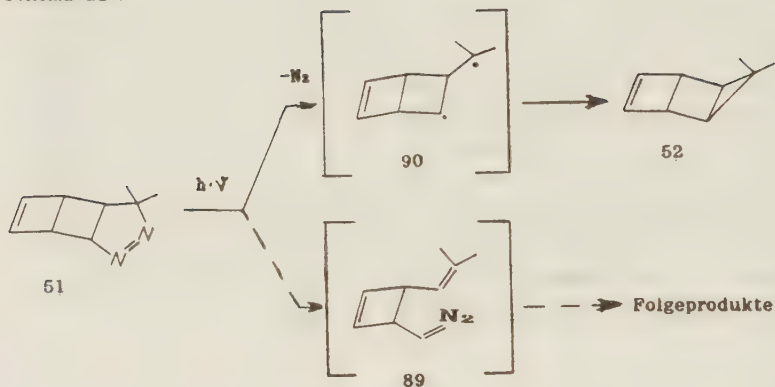
Schema 21 :



Die bei der ¹H-NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion 51→52 zusätzlich beobachtbare, breite Absorption im Bereich 1.5-2.5 ppm sowie der bei der Destillation verbleibende, harzige Rückstand zeigen, daß bei der Reaktion auch höhermolekulare, gaschromatographisch nicht erfassbare Produkte gebildet werden.

Eine mögliche Erklärung für die Bildung dieser Nebenprodukte liefert die auch in anderen gespannten Dihydropyrazolen⁵⁴⁾ mit der Stickstoffabspaltung konkurrierende [3+2]-Cycloreversion zum Diazoalkanderivat 89, das dann unter den Bedingungen der Photolyse in sekundären Reaktionen zu polaren oder höhermolekularen Verbindungen weiter reagieren kann. Der Destillationsrückstand wurde nicht weiter untersucht.

Schema 22 :



Die Zuordnung der Struktur des Tricyclus 52 bzw. 52- d_4 folgt aus dem 1H -NMR-Spektrum (Tab.10, Abb. 6) der Verbindung. Lage und Spinmultiplizität der entsprechenden Absorptionen sind in guter Übereinstimmung mit den Daten der Stammverbindung⁵⁵⁾.

Das 1H -NMR-Spektrum der deuterierten Verbindung 52- d_4 (Abb. 7) zeigt erwartungsgemäß für die Brückenkopfprotonen 1-H und 5-H ein Singulett. Deuteriumverteilung und Deuterierungsgrad von 52- d_4 lassen sich wiederum aus den 1H -NMR- und 2H -NMR-Spektren von deuterierter und undeuterierter Substanz ableiten (Abb. 7, Abb. 8, Tab.10).

Der D-Gehalt* der zur Photolyse eingesetzten Diazaverbindung 51- d_4 lag deutlich unter dem der zur Analyse der thermischen N_2 -Eliminierung (siehe S.60) eingesetzten Substanz, dementsprechend betrug der Deuterierungsgrad von 52- d_4 ca.70 % pro markierter Position (69 % für die Brückenkopfprotonen an 2-C und 4-C, 72 % für die olefinischen Protonen an 6- und 7-C).

* 1H -NMR-spektroskopisch aus der rel.Intensität der Signale bestimmt.

Abb. 7 : ^1H -NMR-Spektren von 52 und 52- d_4 im Vergleich
(80 MHz, Benzol- d_6)

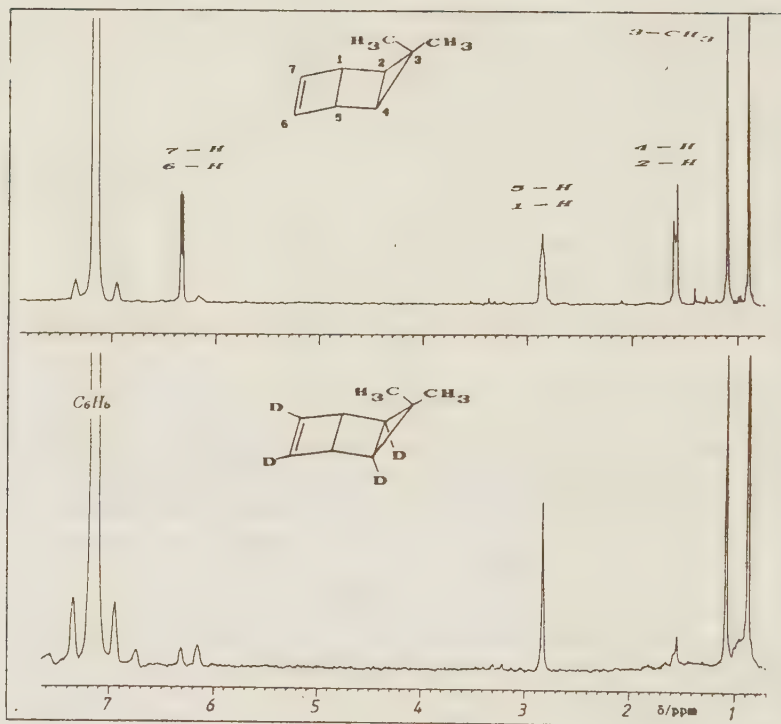
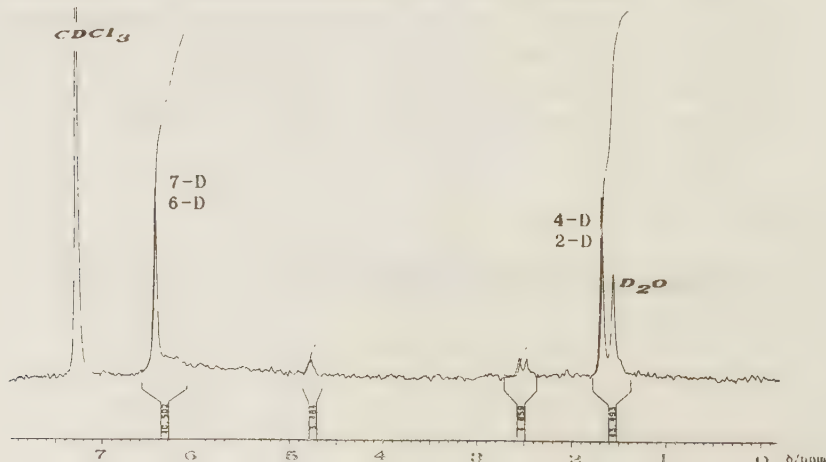


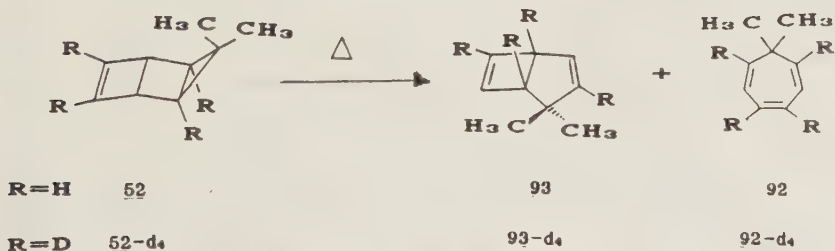
Abb. 8 : ^2H -NMR-Spektrum von 52- d_4 (61.4 MHz, $\text{C}_6\text{H}_{12}, \text{CDCl}_3$)



2.4 Thermisches Verhalten der Photoprodukte 3.3-Dimethyl-tricyclo [3.2.0.0^{2,4}]hept-6-en 52 und 3.3-Dimethyl-2.4.6.7-tetradeutero-tricyclo [3.2.0.0^{2,4}]hept-6-en 52-d₄

Die thermische Umlagerung des tricyclischen Systems 52 wurde zunächst in Deuterobenzol bei 150°C ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Unter Bedingungen, unter denen katalytische Effekte ausgeschlossen sind*, verläuft die Reaktion mit einer Halbwertszeit von ca. 30 min und liefert ausschließlich zwei Produkte 93 und 92 im ¹H-NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch bestimmten Verhältnis 58 : 42. Die Thermolyse der deuterierten Verbindung 52-d₄ ergab bei 140°C unter sonst gleichen Bedingungen 93-d₄ und 92-d₄ im Produktverhältnis 60 : 40. Die Thermolyseprodukte können gaschromatographisch getrennt und anhand ihrer ¹H-NMR-Spektren als die bereits in der Literatur beschriebenen Verbindungen 4,4-Dimethyl-bicyclo [3.2.0]hepta-2,6-dien⁹⁶⁾ 93 und 7,7-Dimethylcycloheptatrien⁹⁷⁾ 92 identifiziert werden.

Schema 23 :

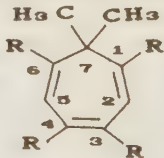


* Zur Vermeidung des offenbar katalytisch bedingten Nebenproduktes Cumol war es einerseits notwendig, die im Lösungsmittel (C₆D₆) vorhandenen Säurespuren durch Absolutieren mit LiAlH₄ zu entfernen. Zum anderen wurden desaktivierte NMR-Röhrchen benutzt (siehe exp. Teil).

Die Analyse der Deuteriumverteilung in den Produkten 93-d₄ und 92-d₄ erfolgte nach deren gaschromatographischer Trennung ¹H-NMR-spektroskopisch (Tab.10 u.11, Abb. 10 u.12). Es zeigt sich, daß bei der thermischen Umlagerung von 52-d₄ ausschließlich die spezifisch deuterierten Verbindungen 93-d₄ sowie 92-d₄ gebildet werden.

So erscheint im ¹H-NMR-Spektrum des Cycloheptatriens 92b-d₄ (Abb. 10) das Signal von 2- und 5-H (δ = 6.02 ppm) durch Wegfall der Kopplungen mit den benachbarten Protonen als Singulett. Die Multiplizität der übrigen Signale entspricht der der undeuterierten Verbindung. Für das unsymmetrisch deuterierte Cycloheptatrien hätte man erwartet, daß im ¹H-NMR-Spektrum die Aufspaltung der Signale von 1-,6-H und 3-,4-H (δ = 5.07 bzw. 6.35 ppm) entfällt (vergl. Abb. 9). Ein Deuteriumspektrum der Substanz konnte wegen der geringen Substanzmenge nicht aufgenommen werden. Der D-Gehalt der Verbindung entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit dem der Ausgangsverbindung (jew. 76% an 1- und 6-C, 62 % an 3- und 4-C.

Tab. 11 : ¹H-NMR- (400 MHz, C₆D₆) spektroskopische Bestimmung des Deuteriumgehaltes in 92-d₄.

$R=H, D$  rel. Signalintensität^{a)}			
Proton	δ[ppm]	92	92b-d ₄
7-(CH ₃) ₂	1.0	6.15 (s)	7.74 ^{b)} (s)
1-, 6-H	5.07	2.03 (dt)	0.48 (dt)
2-, 5-H	6.02	2.00 (dq)	2.00 (s)
3-, 4-H	6.35	2.03 (t)	0.75 (t)

^{a)} bezogen auf die Intensität der Signale von 2- und 5-H.

^{b)} Durch Verunreinigungen im Spektrum wird die Signalintensität zu hoch bestimmt.

Abb 9 : ^1H -NMR-Spektrum von 92 (400 MHz, CDCl_3)

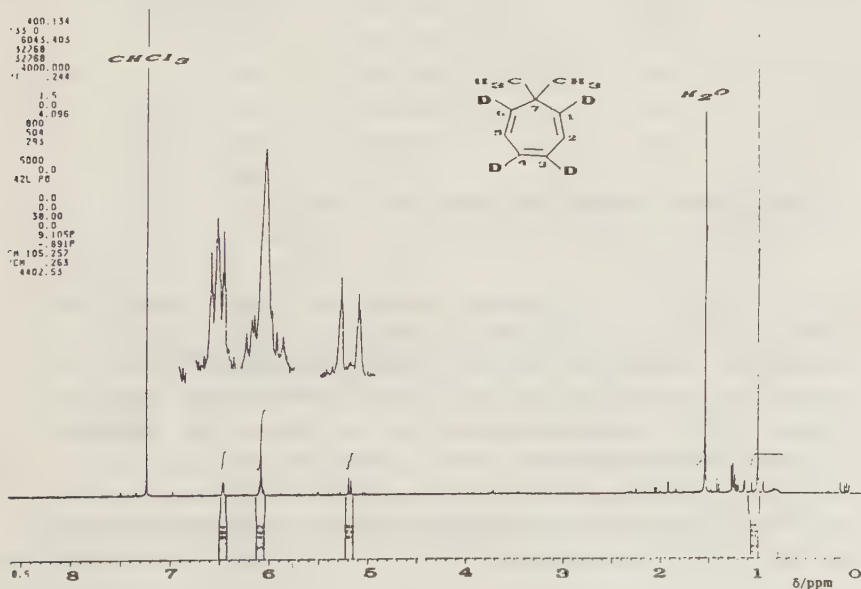
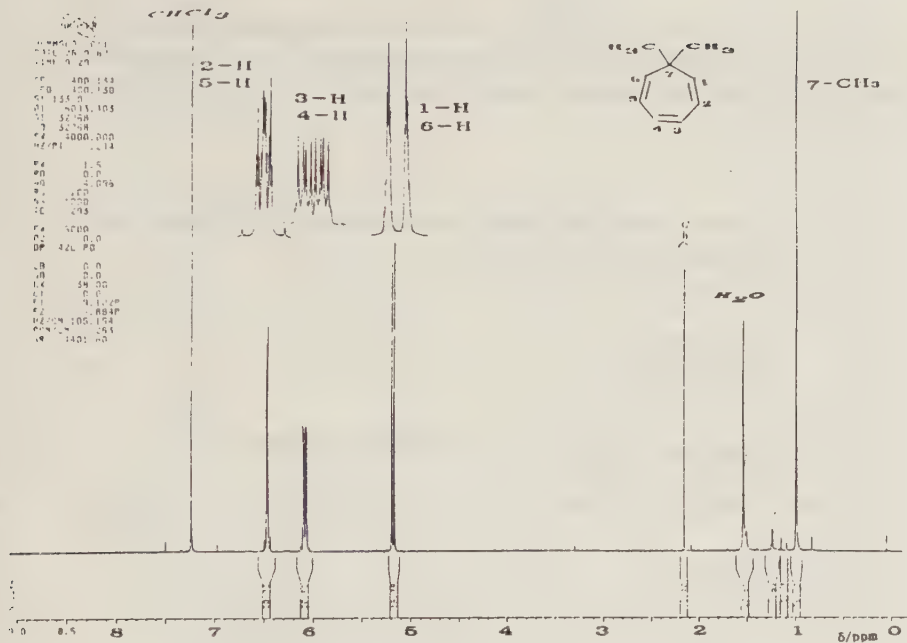
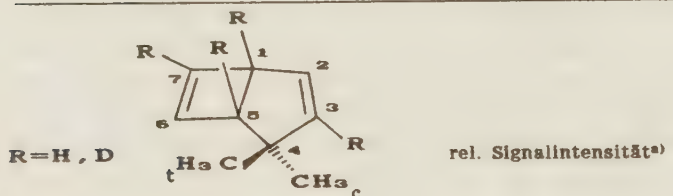


Abb 10 : ^1H -NMR-Spektrum von 92-d₄ (400 MHz, CDCl_3)

Auch für das Bicycloheptadien 93-d₄ folgen aus der Zuordnung der Signale und deren Intensitätsverteilung im ¹H-NMR-Spektrum (Abb.11,12,Tab.12) Position und Anteil der einzelnen Deuteria (jew. 63% in 1- und 5-C, 81% in 2-C, 79% in 7-C).

Tab. 12 : ¹H-NMR- (400 MHz, CDCl₃) spektroskopische Bestimmung des Deuteriumgehaltes in 93-d₄.



Proton	δ(ppm)	93	93-d ₄
4 _t -CH ₃	1.0	3.13 (s)	3.6 ^{b)} (s)
4 _c -CH ₃	1.07	3.06 (s)	3.6 ^{b)} (s)
5 - H	3.01	0.99 (m)	0.27 (m)
1 - H	3.63	0.98 (m)	0.27 (m)
3 - H	5.35	1.02 (d)	0.19 (d)
2 - H	5.71	0.99 (dd)	0.97 (s)
6 - H	6.09	0.97 (d)	1.03 (s)
7 - H	6.45	0.99 (d)	0.21 (d)

^{a)} bezogen auf die Intensität der Signale von 3- und 6-H.

^{b)} das Signal ist teilweise von Verunreinigungen überlagert

Zusätzlich haben wir den kinetischen Isotopeneffekt für die Umlagerung von 52-d₄ bei 111.1°C in desaktivierten Schmelzpunktröhrchen nach der in Abschn.7.2b beschriebenen Methode bestimmt. Der zeitliche Verlauf der Abnahme des Tricyclus 52 bzw. 52-d₄ wurde in Benzol gegen Indan als internem Standard gaschromatographisch verfolgt und nach dem Zeitgesetz für irreversible Reaktionen erster Ordnung ausgewertet (Tab. 13 u. 14).

Die Geschwindigkeitskonstanten und k_H / k_D-Werte für die Abnahme von 52 sowie für die Bildung des Cycloheptatriens 92 und des Bicycloheptadiens 93 sind der Tabelle 15 zu entnehmen.

Abb 11 : ^1H -NMR-Spektrum von 93 (400 MHz, CDCl_3)

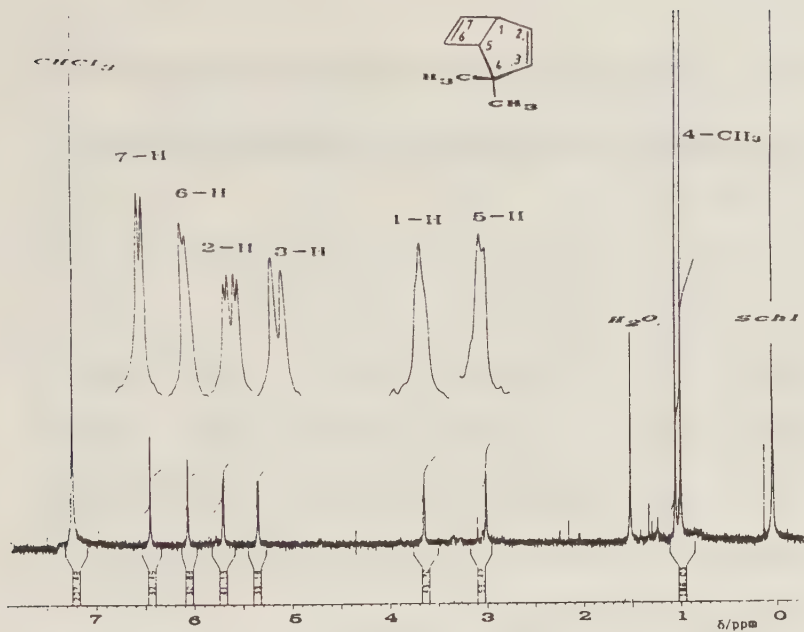
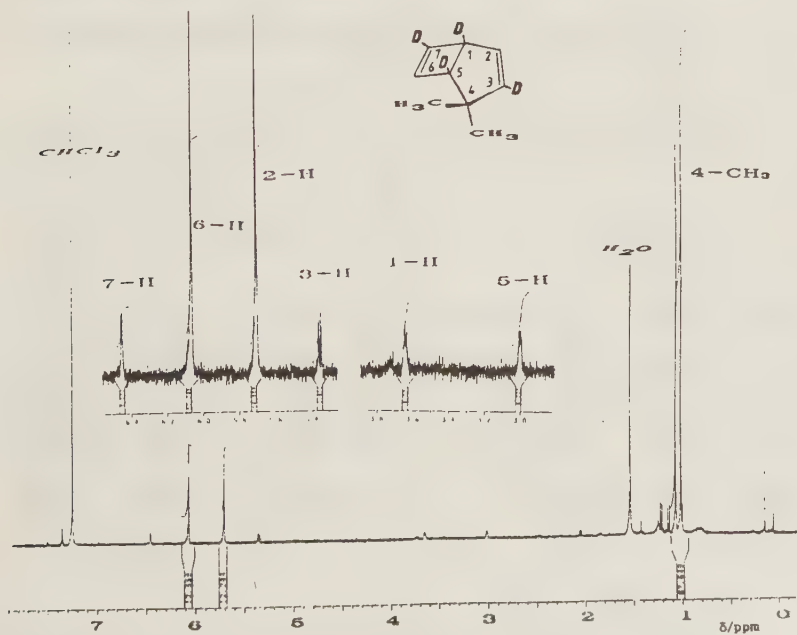


Abb 12 : ^1H -NMR-Spektrum von 93- d_4 (400 MHz, CDCl_3)



Tab. 13 : Zeitlicher Verlauf der Produktzusammensetzung bei der Thermolyse von 52 ($T = 111.1^\circ\text{C}$).

Zeit	52	93	92 _{korr} ^{a)}	92	93 / 92 · M ^{b)}	
[s]	[%]	[%]	[%]	[%]		
0	98.81	1.19		0		1.000
1920	75.66	14.76	13.57	9.58	1.416	1.058
5220	48.70	30.98	29.79	20.32	1.466	0.985
6780	39.74	35.88	34.69	24.39	1.423	0.997
10560	24.05	45.06	43.88	30.90	1.420	1.006
13380	16.81	49.49	48.30	33.70	1.433	0.995

a) $F_{l,korr} = F_{l,norm}(t) - F_{l,norm}(t=0)$

b) Massenbilanz $M = (\Sigma F_{l,norm})_t / (\Sigma F_{l,norm})_{t=0}$

Tab. 14 : Zeitlicher Verlauf der Produktzusammensetzung bei der Thermolyse von 52-d₄ ($T = 111.1^\circ\text{C}$).

Zeit	52-d ₄	93-d ₄	93-d _{4,korr} ^{a)}	92-d ₄	92-d _{4,korr} ^{a)}	$P_{93,92}$ ^{b)}	M ^{c)}
[s]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]		
0	97.73	1.43		0.85			1.000
1920	77.69	13.68	12.25	8.63	7.78	1.574	0.999
5220	50.44	29.91	28.48	18.65	18.80	1.515	1.009
6780	41.93	34.59	33.17	23.48	22.63	1.466	0.940
10560	25.65	45.40	43.97	28.96	28.11	1.564	1.020
13380	18.39	50.06	48.64	31.55	30.70	1.584	1.006

a) $F_{l,korr} = F_{l,norm}(t) - F_{l,norm}(t=0)$

b) Produktverhältnis 93-d_{4,korr} : 92-d_{4,korr}

c) Massenbilanz $M = (\Sigma F_{l,norm})_t / (\Sigma F_{l,norm})_{t=0}$

Tab. 15 : Kinetischer Isotopeneffekt der Umlagerung von 52 und 52-d₄^{a)} bei 111°C

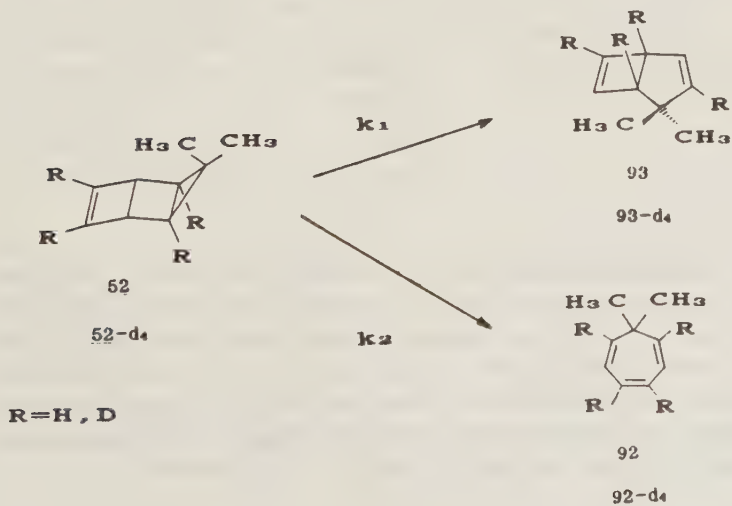
T = 111.1°C	k ₁ · 10 ⁴ s ⁻¹	k _D · 10 ⁴ s ⁻¹	k ₁	k _D ^{b)}
k :	1.324 ± 0.007	1.257 ± 0.009	1.053 ± 0.011	
k ₁ ^{c)} :	0.779 ± 0.007	0.762 ± 0.006	1.022 ± 0.025	
k ₂ ^{d)} :	0.545 ± 0.006	0.495 ± 0.011	1.100 ± 0.036	

a) Als Fehler sind die Standardabweichungen angegeben.

b) Der Wert ist unkorrigiert hinsichtlich des Deuterierungsgrades der Verbindung.

c) $k_1 = k / (1 + 1/P)$; $P = [93 / 92]$

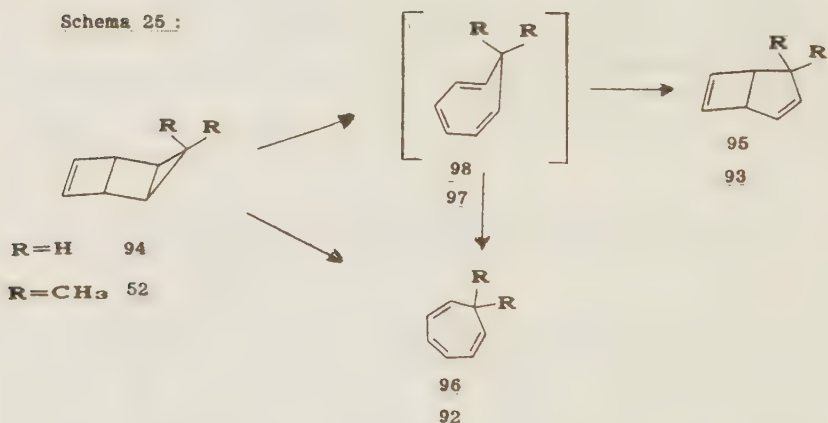
d) $k_2 = k / (1 + P)$



2.6 Diskussion der Ergebnisse

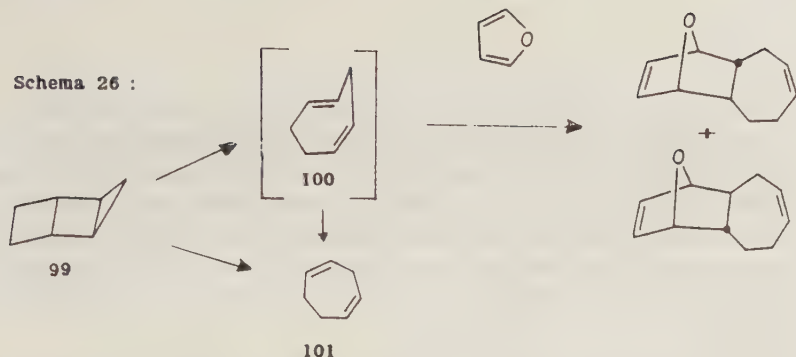
Das thermische Verhalten des Dimethyltricycloheptens 52 ist ganz analog zu dem der Stammverbindung 94. Auch in diesem Fall⁵⁰⁾ bildet sich bei 124.2°C Bicyclo[3.2.0]hepta-2.6-dien 95 und Cycloheptatrien 96 im Verhältnis 1:1.7 (Schema 25). Das Bicyclo[3.2.0]hepta-2.6-dien 93 bzw. 95 wird vermutlich aus einem intermediär auftretenden cis,cis,trans-Cycloheptatrien 97 bzw. 98 durch einen Orbitalsymmetrie-erlaubten, konrotatorischen Butadien-Cyclobuten-Ringschluß gebildet. 97 oder 98 entstehen offensichtlich durch eine elektrocyclische Homocyclobuten-Ringöffnung⁵⁹⁾ aus 94 bzw. 52, die gemäß den Woodward-Hoffmann-Regeln ebenfalls konrotatorisch ablaufen soll.

Schema 25 :



Ein unabhängiger Hinweis auf eine derartige Homocyclobuten-Ringöffnung wurde bei der Thermolyse von Tricycloheptan 99 erhalten, bei der in Gegenwart von Furan das gespannte cis,trans-Cycloheptadien 100 abgefangen werden konnte¹⁹⁾ (Schema 26). Im Fall der Tricyclohepten-Thermolyse scheinen die monomolekularen Folgereaktionen des cis,cis,trans-Cycloheptatriens 98 wesentlich schneller als die bimolekularen Abfangreaktionen zu sein, so daß es bisher nicht gelungen ist, 98 abzufangen⁵⁰⁾.

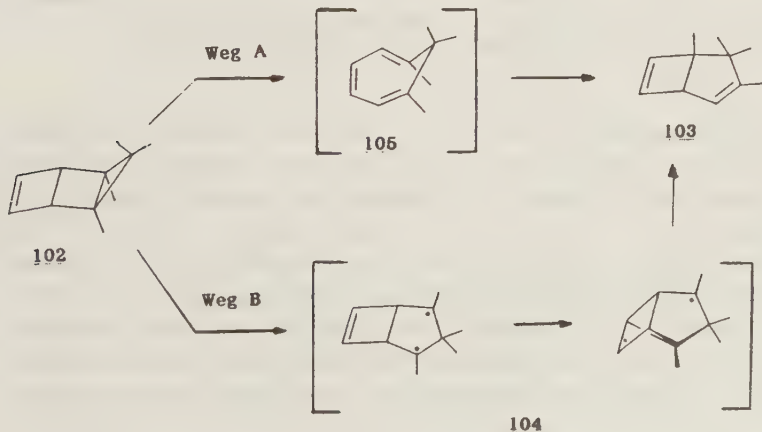
Schema 26 :



Die aus der zeitabhängigen Abnahme von Dimethyltricyclohepten 52 ermittelte Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung $52 \rightarrow 92 + 93$ bei 111.1°C ($k = 1.32 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, in Benzol) ist lediglich um den Faktor 1.5 größer als die aus den bekannten⁵⁰⁾ Aktivierungsparametern berechnete Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung des Stammsystems ($94 \rightarrow 95 + 96$: $k = 0.89 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, Gasphase). Anders als Phenylsubstituenten⁶⁰⁾ an C-2 und C-4 üben die beiden Methylgruppen an C-3 keinen größeren Effekt auf die Umlagerung des Tricycloheptens aus.

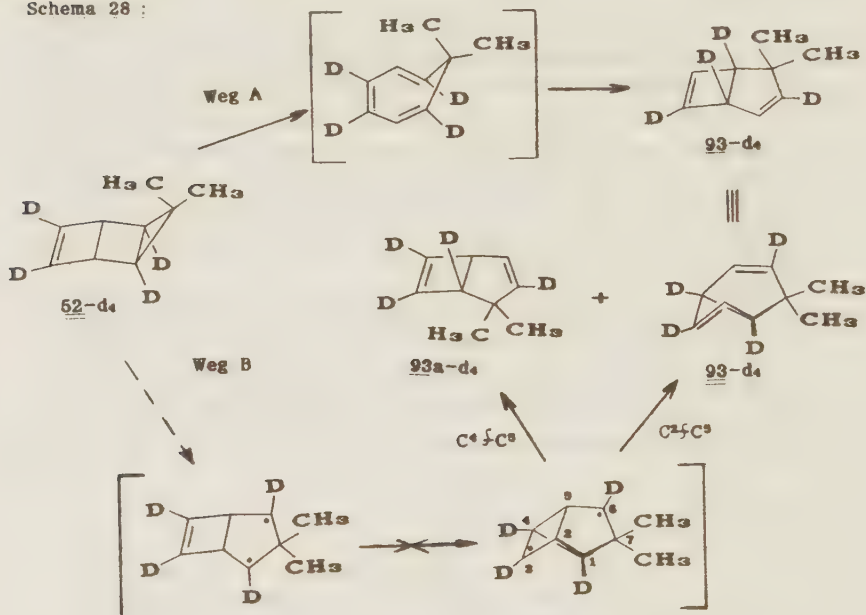
Einen alternativen mechanistischen Vorschlag für die Tricyclohepten $\rightarrow$ Bicyclo[3.2.0]heptadien Umlagerung machte Paquette⁶⁰⁾ (Weg B, Schema 27) bei seinen Untersuchungen zum thermischen Verhalten der Tetramethylverbindung 102. Während das in diesem Fall postulierte Diradikal 104 durch 1.3-Kohlenstoffverschiebung das gleiche Produkt wie ein intermediäres

Schema 27 :



cis,cis,trans-Cycloheptatrien liefert, sind mit Hilfe des deuterierten Tri-cycloheptens 52-d₄ diese Reaktionswege unterscheidbar (Schema 28). Da bei der Thermolyse von 52-d₄ ausschließlich das bicyclische Produkt 93-d₄ gefunden wird, folgt, daß der von Paquette vorgeschlagene Mechanismus für die Umlagerung 102->103 hier auszuschließen ist. Bei einem derartigen Reaktionsverlauf hätte man als Produkt beide Regioisomere 93-d₄ und 93a-d₄ im Verhältnis 1:1 erwartet.

Schema 28 :



Der kinetische Isotopeneffekt (Tab. 15, S.49) sowohl für die Geschwindigkeit der Abnahme von 52 als auch für die Umlagerung 52->92 und 52->93 ist aufgrund der im Rahmen der Meßgenauigkeit geringen Effekte wenig aussagekräftig.

Ob das Bicycloheptadien 93 und das Cycloheptatrien 92 in konkurrierenden Prozessen oder aus einer gemeinsamen Zwischenstufe - dem cis,cis,trans-Cycloheptatrien 97 - gebildet werden, läßt sich aus den vorliegenden kinetischen Daten nicht entscheiden. Gegen die letztere Möglichkeit spricht, daß bei der thermischen Umlagerung von 106 zu 95, bei der als Zwischen-

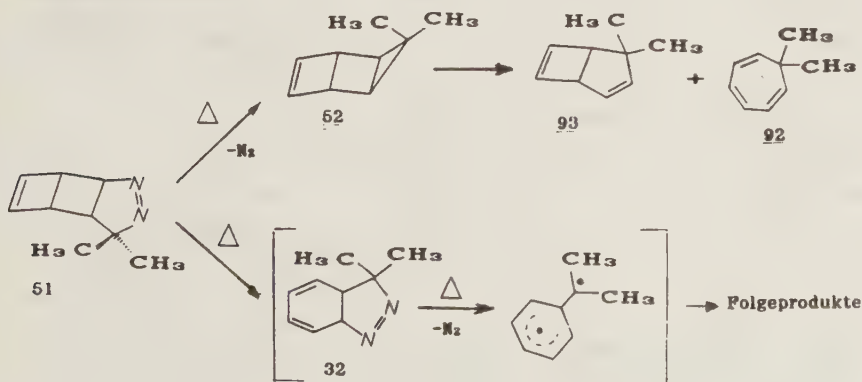
stufe ebenfalls *cis,cis,trans*-Cycloheptatrien 98 postuliert wird, kein *cis,cis,cis*-Cycloheptatrien 96 zu beobachten und somit eine nennenswerte *trans-cis* Isomerisierung unter den vergleichbaren Bedingungen bei 135°C auszuschließen ist⁶¹⁾.

Schema 29 :



Im Hinblick auf das Problem der Darstellung des formalen Benzol-Diazopropanadduktes durch Thermolyse der Diazaverbindung 51 sind die thermischen Eigenschaften von 52 von entscheidender Bedeutung. Das Bicyclo[3.2.0]-hepta-2.6-dien 93 als Produkt der Thermolyse kann als ein sicheres Zeichen dafür gewertet werden, ob und in welchem Ausmaß die Bildung des Tricycloheptens 52 mit der der bicyclischen Diazaverbindung 32 konkurriert.

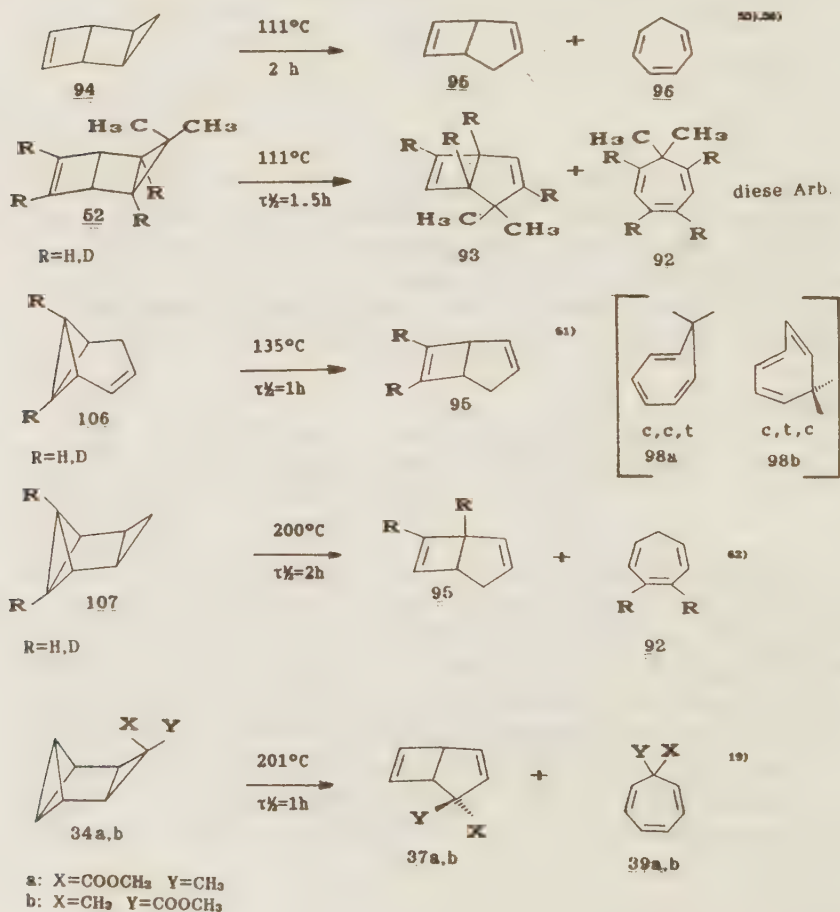
Schema 30 :



2.6 Darstellung und thermisches Verhalten von 3-Oxatricyclo [3.2.0.0^{2,4}] hept-6-en (Dewarbenzoxid) 108

Wie eine Reihe von Untersuchungen^{19, 20, 21, 22} zeigen, besitzen die Verbindungen 52, 94 sowie 106, 107 und 34, die die valenzisomeren Systeme Cyclobuten und Bicyclobuten als Strukturelement enthalten, sehr ähnliche thermische Eigenschaften (Tabelle 16).

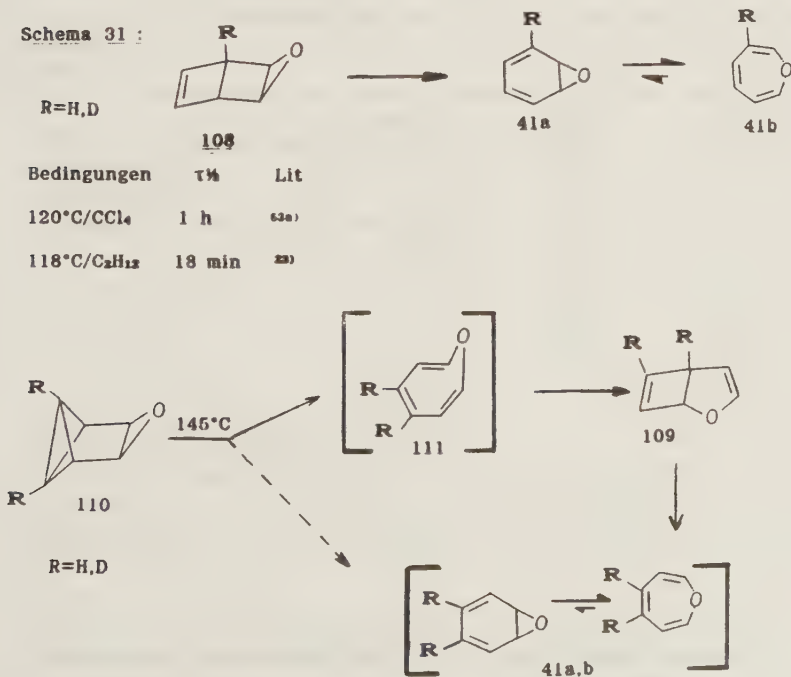
Tab. 16: Thermische Eigenschaften verschiedener C₇H₈-Valenzisomerer



In allen diesen Fällen werden - obwohl bisher weder direkt noch anhand von Abfangprodukten nachgewiesen - als Reaktionsintermediate cis,cis,-trans- oder cis,trans,cis-konfigurierte Cycloheptatrienderivate 98a,b wahrscheinlich gemacht. Diese entledigen sich ihrer hohen Spannungsenergie einerseits durch trans-cis-Isomerisierung, andererseits durch Cyclisierung zu den entsprechenden Bicyclo[3.2.0]heptadienen.

Eine bemerkenswerte Ausnahme stellt in diesem Zusammenhang die von v.Tamelen und Carty²³⁾ erstmalig untersuchte Chemie der entsprechenden Oxa-Verbindung 108 dar. Die Autoren fanden bei der Thermolyse dieser Substanz zwei Produkte. Dem Hauptprodukt ordneten sie ¹H-NMR-spektroskopisch die Struktur des Oxepins 41b zu. Für das nicht isolierte, nur gaschromatographisch beobachtete Nebenprodukt wurde die Struktur des Benzoloxids 41a vermutet. Auch die später von Flechtner und Peyser^{63a)} durchgeführte Untersuchung mit 108(R=D) berichtet nur von 41b als einzigem Reaktionsprodukt. Im Gegensatz dazu (Schema 31) liefert das valenzisomere Benzvalenepoxid⁶³⁾ 110 analog der Reaktion des Carbocyclus⁶²⁾ 107 bei der Thermolyse (145°C) ein Gemisch aus 2-Oxabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien 109 und Benzoloxid / Oxepin 41a,b.

Schema 31 :

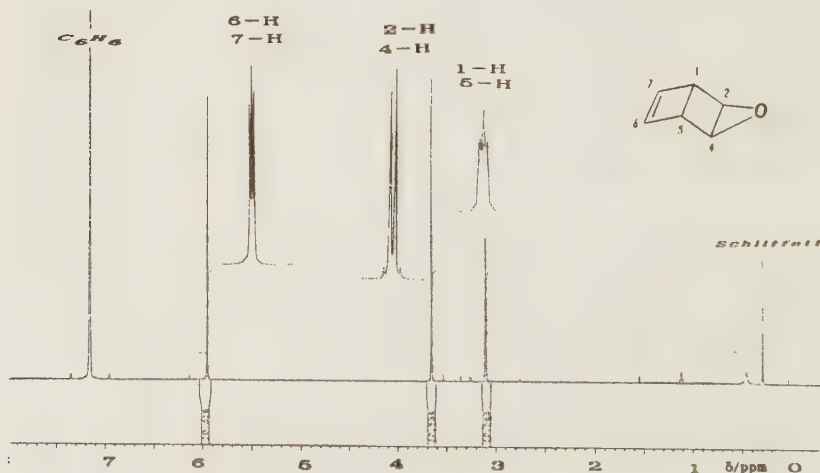


Da die Verbindung 109 durch Photocyclisierung von Oxepin⁶⁴⁾ als Vergleichssubstanz leicht zugänglich und Lösungen von Dewarbenzol durch Elektrolyse aus dem Photoanhydrid 60 erhältlich waren, entschlossen wir uns, die Versuche zur Thermolyse des Dewarbenzoloxids 108 zu wiederholen und auf die Möglichkeit der Bildung von 109 hin zu überprüfen.

Entsprechend der Literaturvorschrift²³⁾ erhielten wir durch Umsetzung einer Lösung von Dewarbenzol in Pentan / Ether mit äquimolaren Mengen an m-Chlorperbenzoesäure das Epoxid 108 in 70 % Ausbeute. Die Substanz konnte gaschromatographisch gereinigt und durch Vergleich ihrer ¹H-NMR-spektroskopischen Eigenschaften mit denen der Literatur identifiziert werden.

Auf die schon beschriebene Weise erfolgt die Thermolyse von 108 bei 123,3 und 132°C in desaktivierten Schmelzpunktröhrchen unter Zusatz von 5 % Triethylamin mit Deuterobenzol als Lösungsmittel. Durch Retentionszeitenvergleich mit auf unabhängigem Wege* synthetisiertem Material lassen sich 2-Oxabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien 109 und Benzoloxid / Oxepin 41a,b als Reaktionsprodukte im Verhältnis 1 : 6 gaschromatographisch nachweisen.

Abb. 13 : ¹H-NMR Spektrum von 108 (400 MHz, Benzol-d₆)



* Durch Photocyclisierung aus Oxepin⁶⁴⁾. Herrn Dipl.-Chem. G.Weubel ist für die Darstellung der Referenzprobe zu danken.

Der gaschromatographisch verfolgte und nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung ausgewertete zeitliche Verlauf der Produktzusammensetzung bei der Umlagerung des Epoxids 108 liefert die Geschwindigkeitskonstanten für die Abnahme von 108 (k) sowie für die Bildung des Oxepins 41 (k_1) und des Bicyclus 109 (k_2) (Tab. 17). Durch Thermolyse von 109 bei 122.3 und 132°C konnte zusätzlich sichergestellt werden, daß unter den Reaktionsbedingungen eine Umlagerung 109 $\rightarrow$ 41a,b nicht in nennenswertem Umfang erfolgt ($k_{109 \rightarrow 41} = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei 122.3°C).

Tab. 17 : Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerung von 108^{a)}

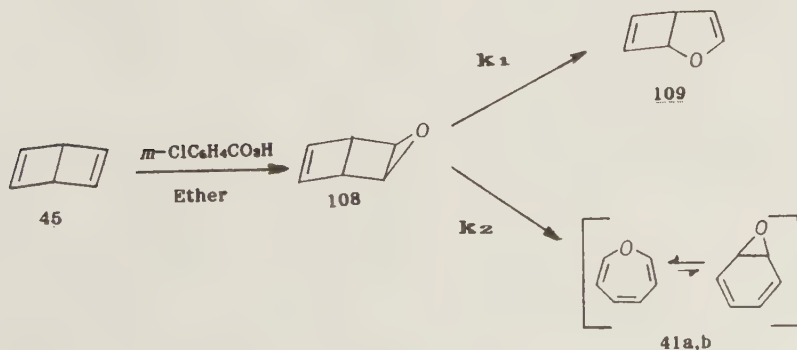
T [°C]	k * 10 ⁴ s ⁻¹	k ₂ ^{b)} * 10 ⁴ s ⁻¹	k ₁ ^{c)} * 10 ⁴ s ⁻¹	p ^{d)}
122.3	4.01 ± 0.04	3.48 ± 0.02	0.534 ± 0.015	0.154 ± 0.007
132.0	10.28 ± 0.6	8.87 ± 0.6	1.408 ± 0.1	0.159 ± 0.002
109.5 ^{e)}	1.2 ± 0.12	--	--	--
97.8 ^{e)}	0.34 ± 0.034	--	--	--

a) Als Fehler sind die Standardabweichungen angegeben.

b) $k_1 = k / (1 + 1/P)$; d) $P = [109 / 41]$

c) $k_2 = k / (1 + P)$

e) Literaturwerte^{62a)} ; in C₂Cl₄ bestimmt.



Die so bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Abnahme des Dewar-benzoloxids lassen sich gut mit den von Flechtner und Peyser^{63a)} mit Hilfe von ¹H-NMR-Messungen bestimmten Werten korrelieren (s.Tab.17). Eine Arrhenius-Auftragung zeigt einen linearen Verlauf ($r^2 = 0.99975$), welcher sich durch die Gleichung :

$$k = 0.934 \cdot 10^{13} \exp \left(-(29.6 \pm 0.3) \text{ kcal mol}^{-1} / RT \right) \text{ s}^{-1}$$

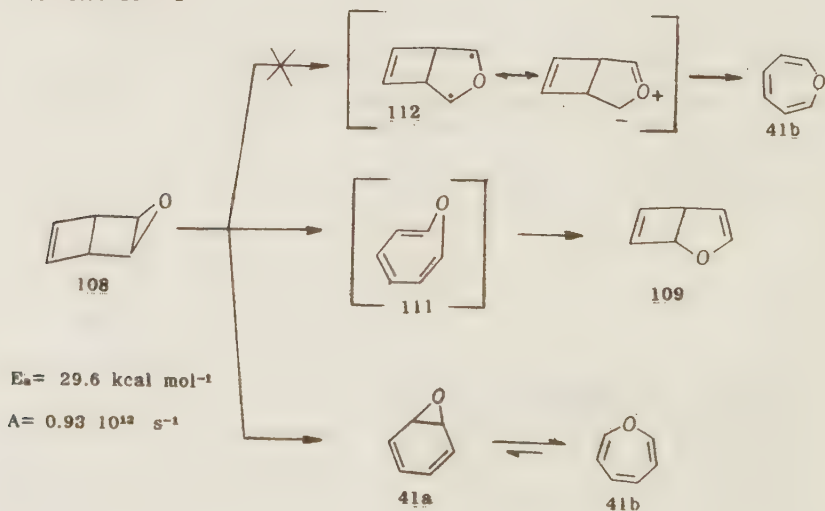
beschreiben läßt .

Schema 32 :



$$E_a = 30.9 \text{ kcal mol}^{-1}$$

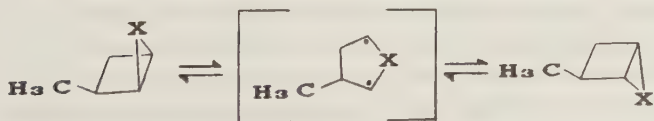
$$A = 3.79 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$



Die thermische Umlagerung des Benzvalenepoxids erfolgt erst bei Temperaturen, bei denen das Oxa-Bicycloheptadien 109 bereits zu Benzoloxid/Oxepin umlagert (τ , ≈ 100 min bei 145°C)⁶⁰. Daher kann der Vorschlag der Autoren^{63a}, daß das Benzvalenepoxid 110 Zwischenstufe der Umlagerung von 108 ist, mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Vergleicht man die Aktivierungsparameter der Umlagerung der Stammverbindung 94 und der Reaktion $108 \rightarrow 41a,b + 109$, so zeigt sich, daß der Austausch der Methano-Brücke in 94 gegen Sauerstoff offenbar keinen wesentlichen Einfluß auf die Umlagerung hat*. Dies ist ein Hinweis dafür, daß in 108 der primäre Bruch der Cyclopropanbindung zum Diradikal 115 keine Bedeutung hat. Die Beteiligung eines cis,cis,trans-Cycloheptatriens 111 als Zwischenstufe der Reaktion ist - hier wie beim Benzvalenepoxid - aufgrund der Bildung des bicyclischen Produktes 109 gleichermaßen wahrscheinlich. Der im Vergleich zur Reaktion des Benzvalenepoxids wesentlich geringere Produktanteil der bicyclischen Verbindung (14% gegen 70 %) läßt jedoch vermuten, daß für die Bildung von Benzoloxid / Oxepin nicht die cis,cis,trans-Cycloheptatrien-Zwischenstufe 111, sondern ein direkter Reaktionsweg aus 108 verantwortlich ist (Schema 32).

* Vorläufige Versuche von T.Ebbrecht zeigen, daß die Ringöffnung im Cyclobutenoxid 114a eine wesentlich höhere Aktivierungsbarriere besitzt als die Ringöffnung im Bicyclo[2.1.0]penten 114b⁶⁰.



X=O	114a	115a	116a
X=CH ₃	114b	115b	116b

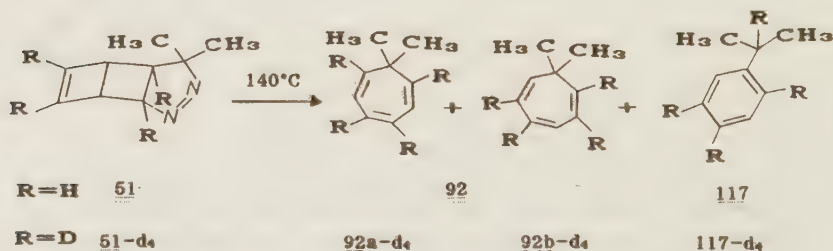
$$E_a(114b \rightarrow 116b) = 38.7 \text{ kcal mol}^{-1} \quad \log A = 13.9$$

$$E_a(116b \rightarrow 114b) = 39.2 \text{ kcal mol}^{-1} \quad \log A = 14.4$$

2.7 Thermolyse der Dewarbenzol- und Tetradeuteriodewarbenzol-Diazopropanaddukte (9.9-Dimethyl- und 1.3.4.6-Tetradeuterio-9.9-dimethyl-7.8-diaza-tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nona-3.7-dien) 51 und 51-d₄

Wir untersuchten das thermische Verhalten der Diazaverbindungen 51 und 51-d₄ zunächst im präparativen Maßstab. Dazu wurden Proben von jeweils etwa 5 mg in abgeschmolzenen, desaktivierten NMR-Röhrchen unter Verwendung von entgastem Deuterobenzol als Lösungsmittel bei 140-150°C thermolysiert. Der Verlauf der im Autoklaven durchgeführten Reaktion konnte ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Bei der Reaktion entstanden ausschließlich zwei Produkte, 92 und 117, die sich gaschromatographisch abtrennen und rein isolieren ließen. Mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektren dieser Verbindungen sowie durch Retentionszeiten-Vergleich mit authentischen Proben war es möglich, sie als Cumol 117 bzw. Dimethylcycloheptatrien 92 zu identifizieren.

Schema 33 :



Im ¹H-NMR-Spektrum des Thermolysegemisches (Abb. 14) sind die Methylsignale der einzelnen Verbindungen im Bereich von 0.9 - 1.4 ppm gut aufgelöst und können aus den Spektren der reinen Verbindungen sicher zugeordnet werden. Die Integrationsverhältnisse dieser Signale wurden zur ¹H-NMR-spektroskopischen Bestimmung der Produktzusammensetzung herangezogen. Durch gaschromatographische Analyse konnten die so gewonnenen Werte zusätzlich bestätigt werden.*

* Dabei fanden die aus einer unabhängig hergestellten Maßlösung (siehe exp. Teil) bestimmten GC-Faktoren der Diazaverbindung 51 und des Cumols 117 Berücksichtigung.

Die Analyse des zeitlichen Verlaufs der Stickstoffabspaltung (Tabelle 18) aus 51 und 51-d₄ ist hinsichtlich der bestimmten Reaktionszeiten jedoch wegen der nur ungenau reproduzierbaren Abkühl- und Aufheizphasen des Autoklaven mit Unsicherheiten behaftet.

Tab. 15 : Produktzusammensetzung bei der Thermolyse von 51 und 51-d₄

Versuch	Reaktions- bedingungen	51-x ₄ [%]	92-x ₄ [%]	117-x ₄ [%]	92-x ₄ /117-x ₄
1	140°C / 60 min	a) 61.4	10.3	28.3	73.2 : 26.8
X = H					
2	140°C / 90 min	a) 44.2	14.4	41.4	74.2 : 25.8
X = H		b) 44.2	14.5	41.3	73.9 : 26.1
3	140°C / 90 min	a) 36.4	17.6	46.0	72.4 : 27.6
X = H		b) 32.9	17.9	49.2	73.4 : 26.6
4	140°C / 90 min	a) 38.9	19.5	41.6	68.1 : 31.9
X = D		b) 42.1	19.0	38.9	67.3 : 32.7
5	140°C / 90 min	a) 28.0	23.2	48.8	67.8 : 32.2
X = D		b) 28.4	23.8	47.8	66.7 : 33.3
6	140°C / 330 min ^{c)}	- d)	31.3	68.7	68.7 : 31.3
X = D		b) 0.8	33.1	66.1	66.6 : 33.4
7	145°C / 60 min ^{e)}	a) 36.0	16.8	47.2	73.7 : 26.3
X = H					
8	150°C / 60 min	a) 10.2	24.6	65.2	72.6 : 27.4
X = H		b) 11.1	24.6	64.3	72.3 : 27.7

a) ¹H-NMR-Analyse (80 MHz, Benzol-d₆).

b) GC - Analyse (Säule D , 110°C) unter Berücksichtigung der auf unabhängigen Wege bestimmten GC-Faktoren.

c) ²H-NMR-Analyse (61.4 MHz, Cyclohexan).

d) Der Gehalt lag unterhalb der Nachweisgrenze der Methode.

e) Zusatz von Triethylamin

Abb. 14 : Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 51 (80 Mhz; Benzol- d_6)

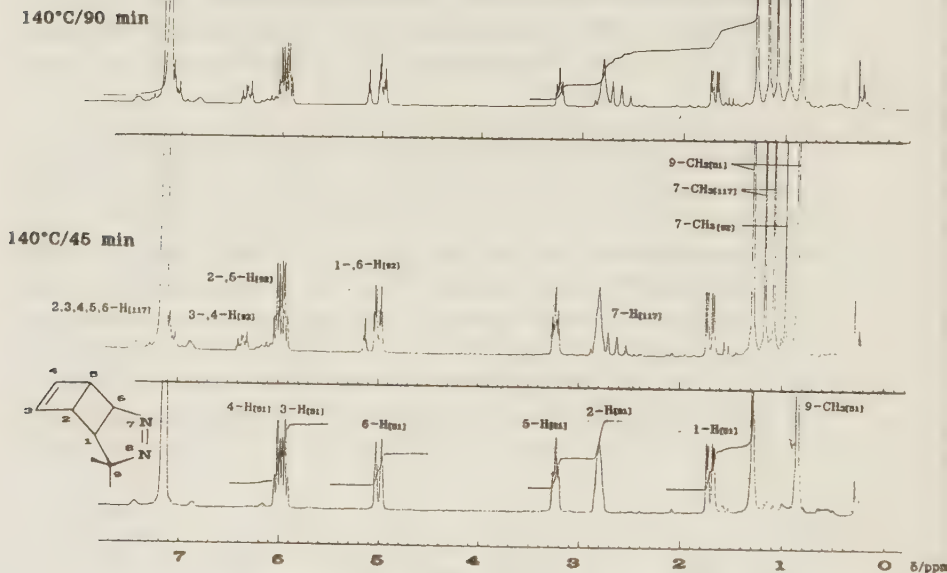
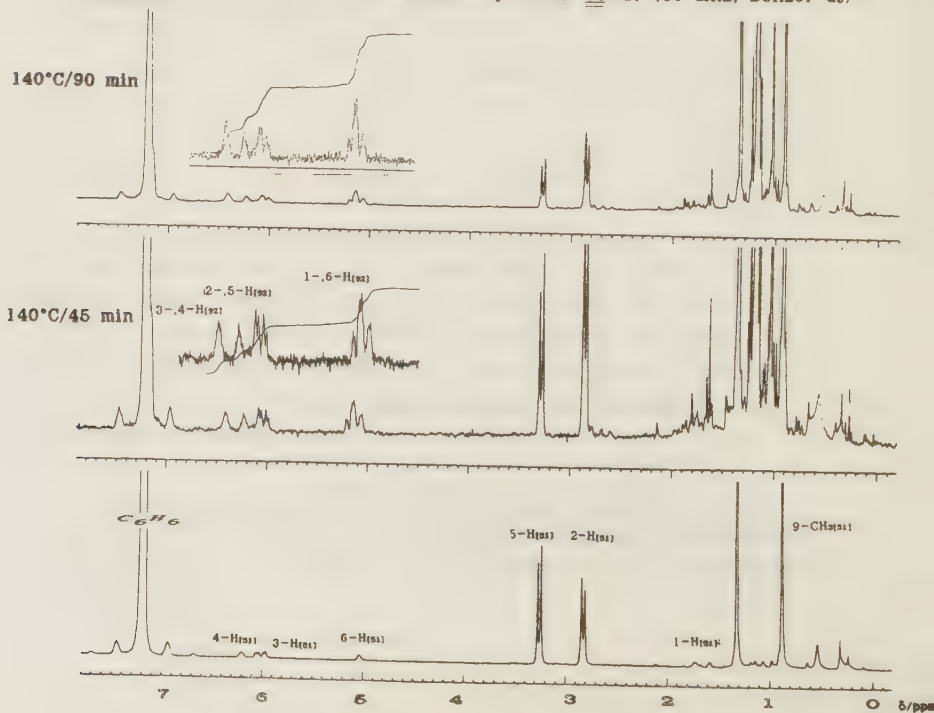


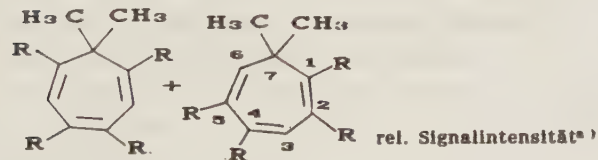
Abb. 15 : Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 51-d₄ (80 Mhz; Benzol- d_6)



Produkt und Edukt im Thermolysegemisch wurden anschließend jeweils gas-chromatographisch voneinander getrennt. Deuteriumgehalt und -Verteilung konnte in den einzelnen Verbindungen durch Vergleich der Signalintensitäten der einzelnen Protonen in den ^1H -NMR-Spektren der deuterierten und der entsprechenden undeuterierten Verbindung bestimmt werden. Unabhängig davon konnte die Deuteriumverteilung in den Produkten direkt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Thermolysemischung von Versuch 3 (Abb. 18) oder dem ^2H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus Versuch 6 (Abb. 19) bestimmt werden, da alle Signalgruppen hinreichend voneinander getrennt sind.

Das ^1H -NMR-Spektrum der nach einem Umsatz von 60% (Vers. 3) reisolier-ten Ausgangssubstanz zeigt sich unverändert. Demnach ändert sich Gehalt- und Position des Deuteriums im Edukt während der Thermolyse nicht. Die Ergebnisse der NMR-Analyse der D-Verteilung im Cycloheptatrien 92-d₄ und Cumol 117-d₄ sind in den Tabellen 19-21 zusammengefaßt.

Tab. 19 : ^1H -NMR- (400 MHz, CDCl_3) bzw. ^2H -NMR (61.4 MHz, C_6H_2) spektroskopische Bestimmung des Deuteriumgehaltes in 92-d₄.



R=H, D

Proton	δ [ppm]	92	92-d ₄		
		^1H -NMR	^1H -NMR ^{b)}	^1H -NMR ^{c)}	^2H -NMR ^{d)} (δ /ppm)
7-(CH ₃) ₂	1.0	6.00	6.00	6.0	--
1-,6-H	5.18	1.982	0.8585	0.9101	1.0 (5.15)
2-,5-H	6.09	1.950	0.6209	0.7485	1.212 (6.09)
3-,4-H	6.46	1.972	0.7813	0.9405	1.032 (6.43)

a) bezogen auf die Intensität der Signale der Methylgruppen an C-7.

b) Aus dem gaschromatographisch abgetrennten Produkt (Abb. 16a)

c) Aus dem Spektrum der Thermolyse (400 MHz, C_6D_6 , Abb. 18).

d) Aus dem Deuteriumspektrum der Thermolyse (Abb. 19)

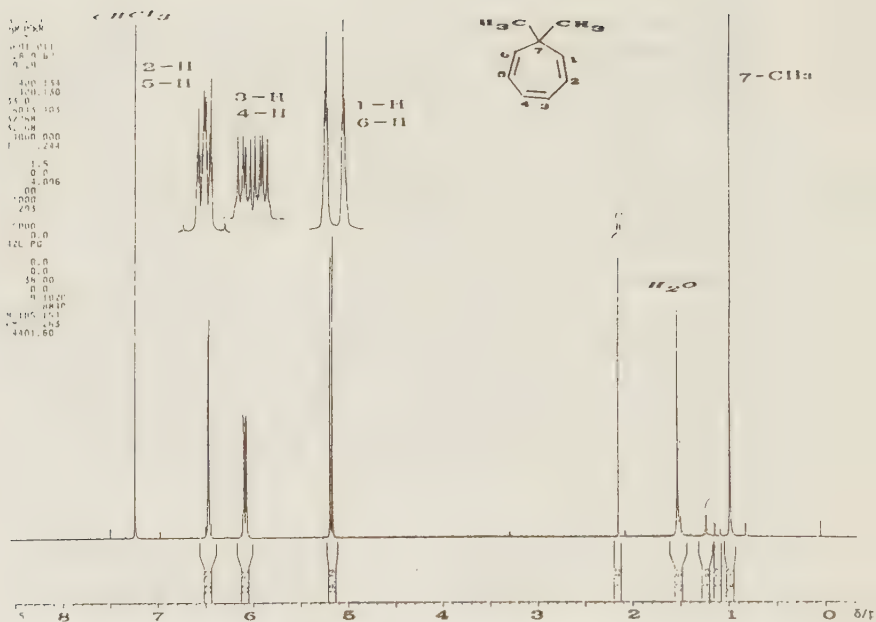


Abb. 16 : ¹H-NMR-Spektrum von 92 (400 MHz, CDCl₃)

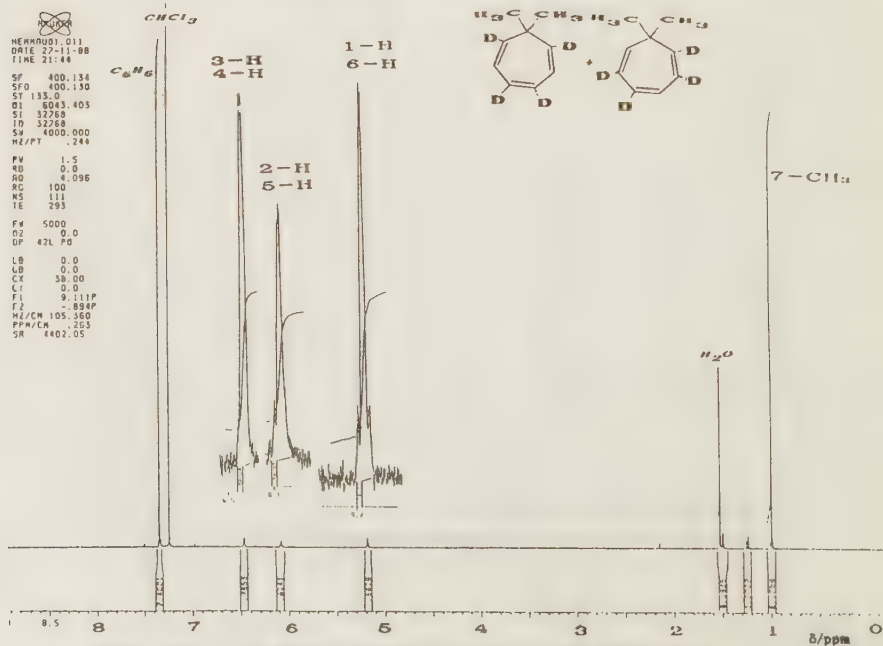
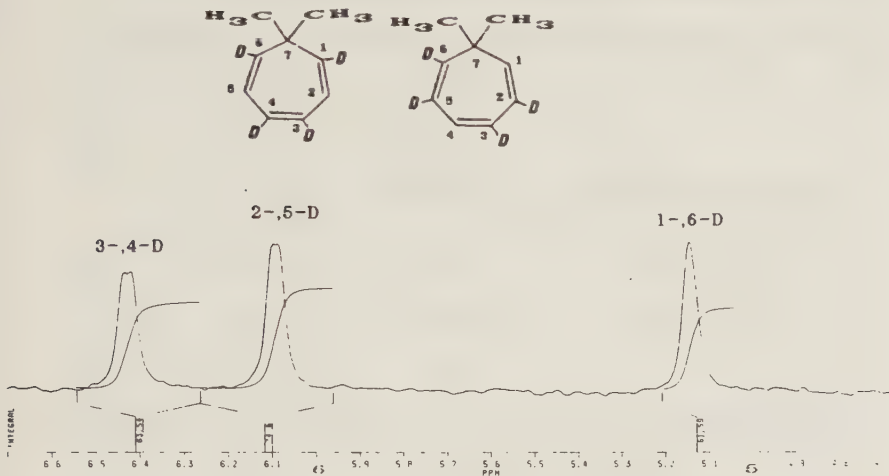


Abb. 16a : ¹H-NMR-Spektrum von 92-d₄ (400 MHz, CDCl₃)

Abb. 17 : ^2H -NMR-Spektrum von 92-d₄ (61.4 MHz, C₆H₁₂, CDCl₃)



Das Verhältnis der Regioisomeren [1.3.4.6-D]-92a (92a-d₄) und [1.2.4.5-D]-92b (92b-d₄) ist aus den relativen Signalintensitäten des Cycloheptatriens im ^1H -NMR- und Deuteriumspektrum (Tab. 19) unmittelbar abzuleiten :

$$\frac{92a-d_4}{92b-d_4} = \frac{I_{1-D,6-D} + I_{3-D,4-D} - I_{2-D,5-D}}{2 I_{2-D,5-D}}$$

I : rel. Intensität der Protonen im ^1H -NMR bzw. ^2H -NMR*

Man erhält auf diese Weise für das Verhältnis der Regioisomeren (Tab. 17) einen Mittelwert von :

$$\frac{92a-d_4}{92b-d_4} = 0.3477 \pm 0.0069 = 25.8 : 74.2$$

* Aus dem normierten Deuteriumspektrum bzw. aus der Differenz im normierten ^1H -NMR-Spektrum. ($I_{D-D, D-D} = 2 - I_{D-H, H-H}$ im ^1H -NMR-Spektrum).

Tab. 20 : Regioisomerenverhältnis bei der Thermolyse von 51-d₄

Reaktionsbedingungen	<chem>C[C@H]1C(C)(C)C=C(C)C1</chem> $92a-d_4$ <chem>C[C@H]1C(C)(C)C=C(C)C1</chem> $92b-d_4$	
140°C / 90 min ^{a)}	26.3	: 73.7
140°C / 330 min ^{b)}	25.3	: 74.7
c)	26.4	: 73.6

a) ¹H-NMR ; b) ²H-NMR ; c) ¹H-NMR .

Abb. 18: ¹H-NMR-Tellspektrum (400MHz, C₆D₆) der Thermolysemischung von 51-d₄

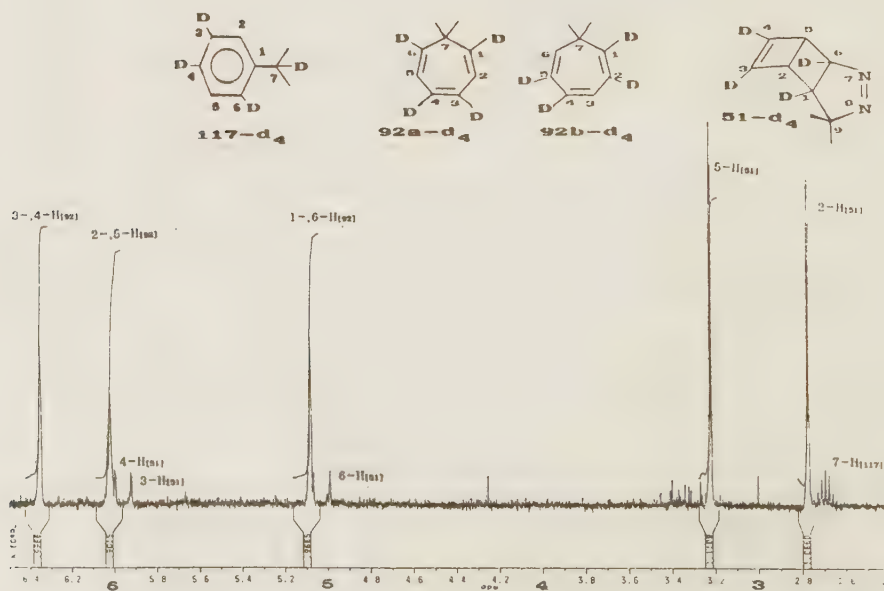
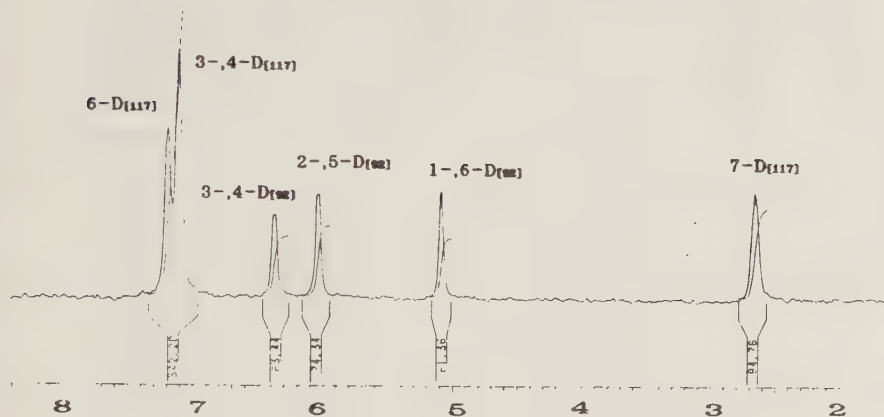
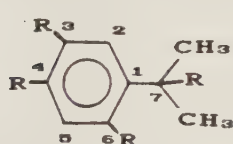


Abb. 19: ^2H -NMR-Spektrum (61.4 MHz, C_6H_{12}) der Thermolysemischung von 51-d₄



Tab. 21 : ^1H -NMR-(400 MHz) bzw. ^2H -NMR-(61.4 MHz C_6H_{12}) spektroskopische Bestimmung des Deuteriumgehaltes in 117-d₄.



R = H, D

rel. Signalintensität^{a)}

Proton	$\delta[\text{ppm}]^*$	117	117-d ₄		
		$^1\text{H-NMR}$	$^1\text{H-NMR}^b)$	$^1\text{H-NMR}^c)$	$^2\text{H-NMR}^d)$
7-CH ₃	1.21	6.0	6.0	6.0	--
7-H	2.38	1.383 ^{a)}	0.06 ^{a)}	0.123 ^{e)}	1.0
4-H	7.14	0.953	0.12	0.130	
3-,5-H	7.22	3.946	2.30	2.133	3.61
2-,6-H	7.28				

a) bezogen auf die Intensität der Methylgruppen

b) In Aceton-d₆ ; gaschromatographisch getrennt aus Vers. 4

* in Aceton-d₆ ** Das Signal fällt mit dem von H₂O zusammen

c) In CD₃OD, gaschromatographisch getrennt (Abb. 21)

d) 61.4 MHz, C_6H_{12} ; aus der ThermolyseLösung (Vers.6, Abb. 19)

e) Bestimmbar aus dem Integrationsverhältnis der Methylgruppensignale (im Fall der D-Verbindung entfällt die Dublettaufspaltung zwischen 7-H und 7-CH₃; Abb. 21)

Abb. 20 : ^1H -NMR-Spektrum von 117 (400 MHz, Aceton- d_6)

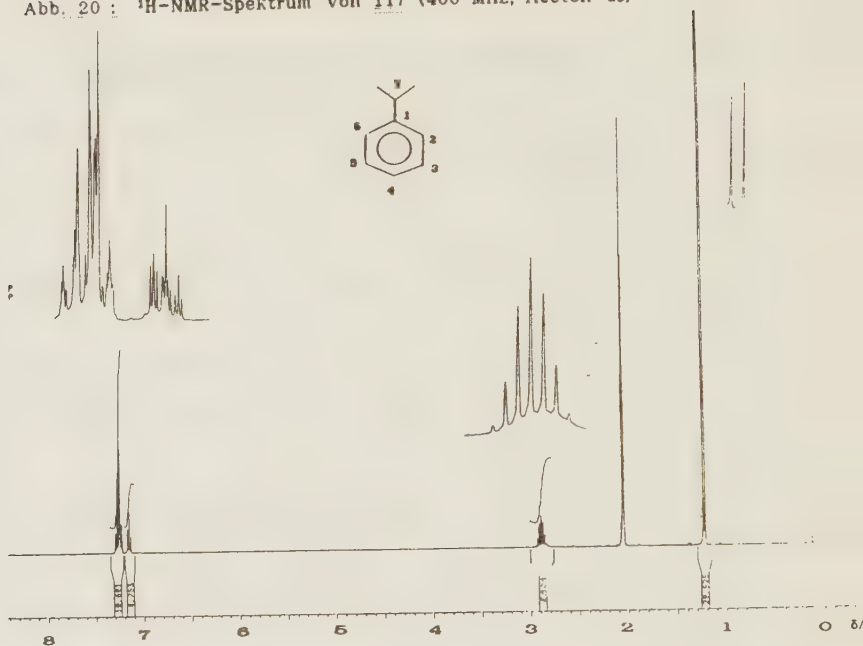
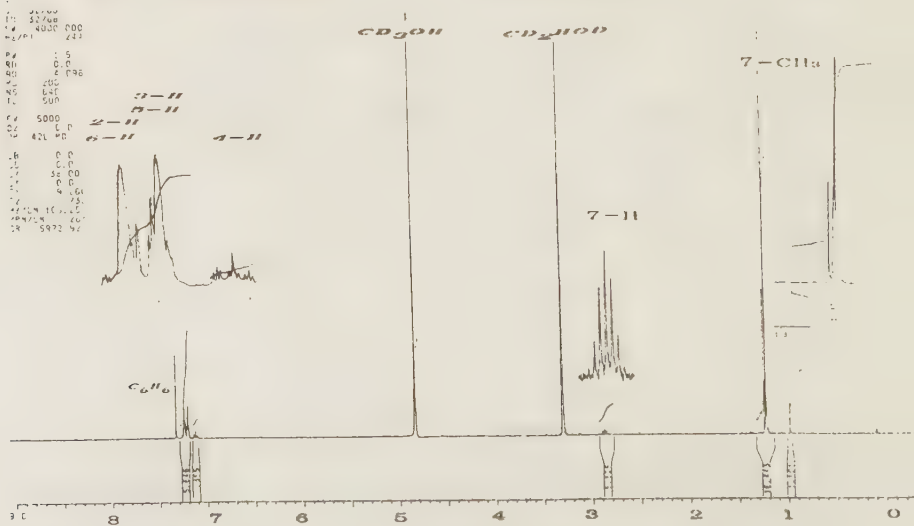
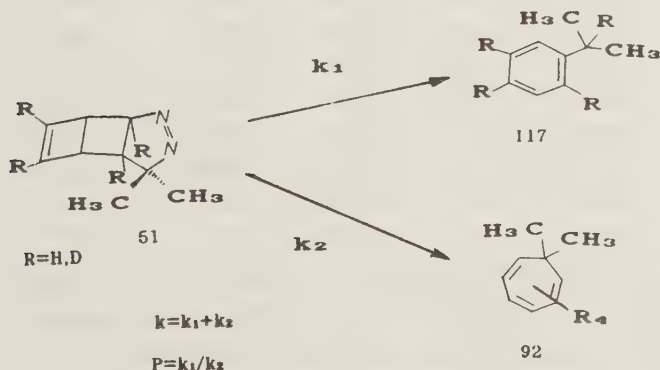


Abb. 21 : ^1H -NMR-Spektrum von 117- d_4 (400 MHz, CD_3OD)



Die Analyse der ^1H - und ^2H -NMR-spektroskopischen Daten des als Hauptprodukt der Reaktion gefundenen Cumols 117-d₄ weist eine spezifische Deuterierung an 2-,4-,5- und 7-C aus. Die Deuterium-Substitution der Seitenkette zeigt sich - neben entsprechenden Absorptionen im Deuteriumspektrum (Abb.19)- eindrucksvoll im weitgehenden Verschwinden der durch Kopplung mit 7-H hervorgerufenen Dublettaufspaltung des Methylgruppen-Signals im ^1H -NMR-Spektrum (Abb.21) der Verbindung.

Wie die Analyse der parallel durchgeführten, präparativen NMR-Thermolysen von 51 und 51-d₄ zeigt (Tab. 18), ist der Cumolanteil im Reaktionsprodukt im Falle der deuterierten Verbindung geringer. Um dieses Ergebnis zu verifizieren und um den kinetischen Isotopeneffekt der Stickstoffabspaltung aus der Diazaverbindung genauer zu bestimmen, untersuchten wir die zeitliche Abnahme von 51 und 51-d₄ in benzolischer Lösung bei 130.5 und 140°C. Die Thermolysen wurden in desaktivierten Schmelzpunktröhrchen im Inneren eines thermostatisierten GC-Ofenraumes jeweils parallel durchgeführt. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte nach gaschromatographischer Analyse des Produktgemisches (Tab. 22-25) durch Auswertung des erhaltenen Konzentrations-Zeit Verlaufs nach dem Zeitgesetz für irreversible Reaktionen 1.Ordnung. Die Geschwindigkeiten k_1 und k_2 für die Bildung von 117 und 92 lassen sich aus der Abnahmegeschwindigkeit von 51 und dem Produktverhältnis 117:92 berechnen. Die so bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sowie die daraus berechneten k_1/k_2 -Werte sind in der Tabelle 26 zusammengestellt.



Tab. 22 : Zeitlicher Verlauf der Produktzusammensetzung bei der Thermolyse von 51 ($T = 130.5^{\circ}\text{C}$)^a.

Zeit	<u>51</u>	<u>117</u>	<u>92</u>	<u>117 / 92</u>	M**
[s]	[%]	[%]	[%]		
0	99.09	0.6	0.3		1.000
3600	64.95	25.82	9.23	2.80	1.004
3600	65.21	25.59	9.20	2.78	1.007
5400	54.05	34.06	11.89	2.87	0.993
7200	44.33	41.10	14.57	2.82	0.994
7200	44.28	41.18	14.54	2.83	0.995
10800	29.89	52.02	18.09	2.88	0.994
10800	29.80	52.17	18.03	2.89	0.993

$$k = (1.101 \pm 0.009) 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$r = 0.99981$$

Tab. 23 : Zeitlicher Verlauf der Produktzusammensetzung bei der Thermolyse von 51-d₄ ($T = 130.5^{\circ}\text{C}$)^a.

Zeit	<u>51-d₄</u>	<u>117-d₄</u>	<u>92-d₄</u>	<u>117-d₄ / 92-d₄</u>	M**
[s]	[%]	[%]	[%]		
0	99.12	0.54	0.34		1.000
3600	67.12	22.14	10.74	2.06	1.023
3600	67.57	21.65	10.78	2.01	1.041
5400	56.91	29.08	14.01	2.08	1.017
7200	47.65	35.11	17.24	2.04	1.028
7200	47.18	35.47	17.35	2.04	1.026
10800	32.66	45.34	22.00	2.06	1.018
10800	33.18	44.89	21.93	2.05	1.019

$$k = (1.011 \pm 0.010) 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$r = - 0.99970$$

^a Gegen Indan als internem Standard unter Berücksichtigung der unabhängig bestimmten GC-Faktoren (s.exp.Teil) der einzelnen Verbindungen

** Massenbilanz $M = (\sum F_{i, norm})_t / (\sum F_{i, norm})_{t=0}$.

Tab. 24 : Zeitlicher Verlauf der Produktzusammensetzung bei der Thermolyse von 51 (T = 140.0°C)*.

Zeit [s]	51 [%]	117 [%]	92 [%]	117 / 92	M**
0	98.77	0.73	0.50	-	1.000
1800	64.49	25.63	9.88	2.59	0.971
3600	41.89	42.02	16.09	2.61	0.959
5400	28.13	52.23	19.64	2.66	0.951

$$k = (2.333 \pm 0.029) 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$r = - 0.99984$$

Tab. 25 : Zeitlicher Verlauf der Produktzusammensetzung bei der Thermolyse von 51-d₄ (T = 140.0°C)*.

Zeit [s]	51-d ₄ [%]	117-d ₄ [%]	92-d ₄ [%]	117-d ₄ / 92-d ₄	M**
0	98.90	0.63	0.48		1.000
1800	66.08	22.31	11.61	1.92	0.976
3600	44.69	36.62	18.68	1.96	0.967
5400	28.33	47.23	24.44	1.93	0.956

$$k = (2.301 \pm 0.055) 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$r = - 0.99942$$

* Gegen Indan als internem Standard unter Berücksichtigung der unabhängig bestimmten GC-Faktoren (s.exp.Teil) der einzelnen Verbindungen

** Massenbilanz $M = (\sum F_{i, norm})_t / (\sum F_{i, norm})_{t=0}$.

Tab. 26 : Kinetischer Isotopeneffekt der Stickstoffabspaltung
aus 51 und 51-d₄^{a)}.

T		k _H	k _D	k _H / k _D [*]
[°C]		* 10 ⁴ s ⁻¹	* 10 ⁴ s ⁻¹	
130.5	k :	1.101 ±0.009	1.011 ±0.010	1.089 ±0.017
140.0		2.333 ±0.029	2.301 ±0.055	1.015 ±0.032
130.5	k ₁ : <u>51</u> → <u>117</u>	0.818 ±0.010	0.679 ±0.008	1.204 ±0.024
140.0		1.689 ±0.025	1.518 ±0.043	1.113 ±0.041
130.5	k ₂ : <u>51</u> → <u>92</u>	0.288 ±0.005	0.333 ±0.006	0.865 ±0.025
140.0		0.644 ±0.012	0.783 ±0.023	0.823 ±0.033

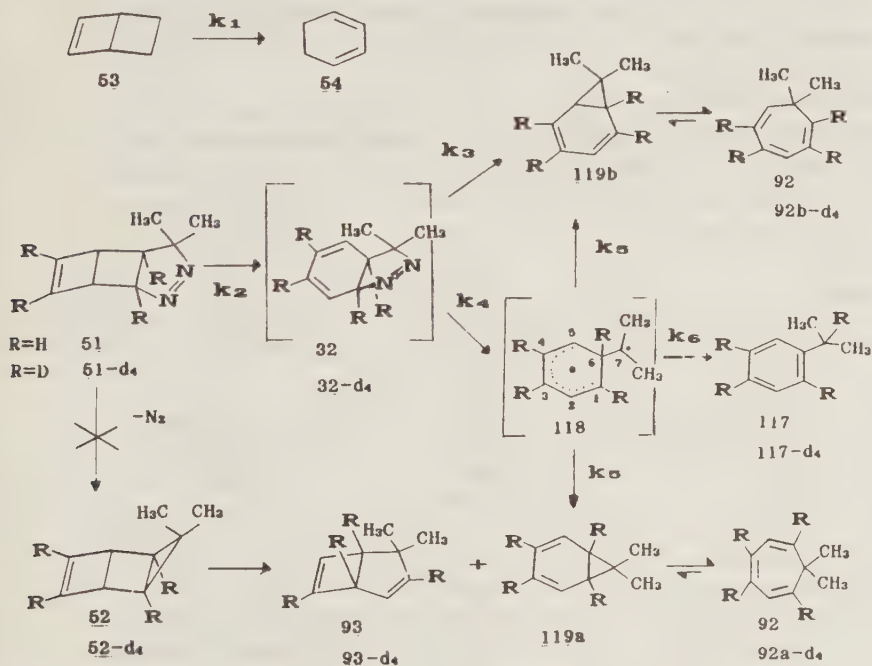
^{a)} Als Fehler sind die Standardabweichungen angegeben.

^{*} Der Wert ist unkorrigiert hinsichtlich des Deuterierungsgrades der Verbindung.

2.8 Diskussion der Ergebnisse

Die im vorangehenden Abschnitt beschriebenen kinetischen Messungen zeigen, daß die Geschwindigkeiten der Abnahme von 51 bei der thermischen N_2 -Eliminierung und der Cyclobuten-Ringöffnung des Bicyclo[2.2.0]hexens 53 - entsprechend dem dieser Arbeit zugrunde liegenden Konzept (s.S. 11) - vergleichbar sind (Tabelle 27).

Schema 34 :



Tab. 27 :

T [°C]	k_1^* / k_2	k_2^* / k_2^0	k_3^0 / k_4^0	k_5^0 / k_6^0
130.5	0.893	1.09±0.02	0.189±0.007	0.126±0.004
140.0	1.093	1.02±0.03	0.197±0.007	0.133±0.004

* k_1 wurde berechnet aus den Aktivierungsparametern der thermischen Umlagerung von 53²⁵⁾ (s.S. 11)

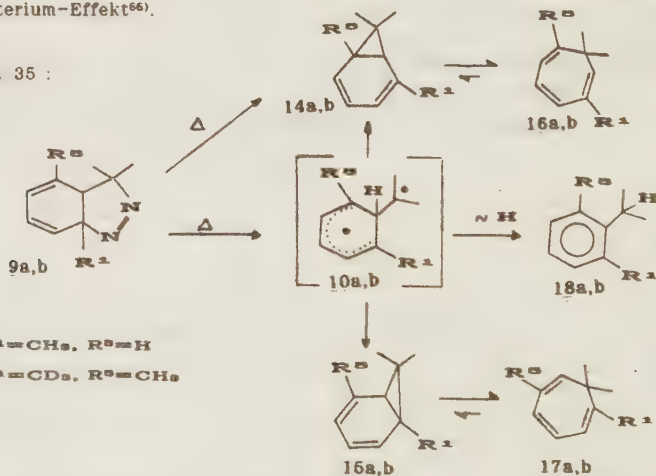
Wenn die N_2 -Eliminierung in **51** zunächst zum Tricyclohepten **52** geführt hätte, wäre die Bildung von **93** zu erwarten gewesen. Außerdem hätte man bei der Thermolyse des Deuterium-markierten Substrats **52-d₄** nur das symmetrische deuterierte Cycloheptatrien **92a-d₄** beobachten sollen.

Offensichtlich findet jedoch im ersten Schritt der Reaktion nur eine thermische Isomerisierung von **51** zum Benzol-Diazopropanaddukt **32** statt, das unter den Thermolysebedingungen (130.5 bzw. 140°C) analog zu den eingangs erwähnten Toluol- bzw. *m*-Xylol-Diazopropanaddukten **9a** und **9b** nicht stabil ist und rasch N_2 verliert.

Auf der Stufe des Diradikals **118** führt der Ringschluß zwischen C-7 und C-1 bzw. C-7 und C-5 zum beobachteten Cycloheptatrien **92** bzw. **92a-d₄** und **92b-d₄** sowie eine 1,2-Wasserstoff-(bzw. Deuterium-) Verschiebung zum Cumol **117** bzw. **117-d₄**.

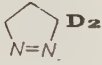
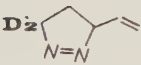
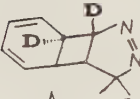
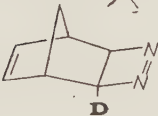
Ein weiteres Indiz dafür, daß die C₁-N-Bindung nicht im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebrochen wird, ist der geringe Isotopeneffekt k_2^H/k_2^D der Abnahme von **51** (Tab.26 u.27). Wie die Beispiele der Tabelle 28 zeigen, erwartet man für einen solchen Prozeß⁶⁶ einen wesentlich größeren α -Deuterium-Effekt⁶⁶.

Schema 35 :



* Sekundäre Isotopeneffekte werden im allgemeinen dann gefunden, wenn im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Hybridisierungswechsel des D-substituierten Zentrums erfolgt. So hat der Hybridisierungswechsel $sp^3 \rightarrow sp^2$ (z.B. bei der Ausbildung einer Diradikal-Zwischenstufe durch Bruch der C-N Bindung in Dihydropyrazolen (s.Tab. 28)) einen positiven Isotopeneffekt zur Folge, während man im umgekehrten Fall ($sp^2 \rightarrow sp^3$) einen negativen Isotopeneffekt findet⁶⁷.

Tab. 28 : sekundäre kinetische Isotopieeffekte bei der thermischen N₂-Eliminierung verschiedener Dihydropyrazole

	K _a / K _b	T [C°]	Lit
	1.26	105	66a)
	1.21	134.1	66b)
	1.15	170.0	66b)
	1.21	112.8	16)
	1.21	140.35	31)
	1.06	105.0	66a)

Das symmetrische Diradikal 118-d₄ erklärt nicht die bevorzugte Bildung des unsymmetrisch deuterierten Cycloheptatriens 92b-d₄. Analog zu dem bereits erwähnten deuterierten *m*-Xylol-Diazopropanaddukt 9b (s.S. 4 u. Schema 35) konkurrieren offenbar auch im Fall des Benzol-Diazopropanadduktes 32-d₄ zwei N₂-Eliminierungsreaktionen miteinander, von denen eine zum Diradikal 118-d₄ und die andere zu 92b-d₄ führt. Unter der Annahme, daß das Diradikal 118-d₄ - ganz ähnlich den bei den Reaktionen der Cyclobutadien-

und Cyclooctatetraen-Diazopropanaddukte 7 und 11 (s.S.3) zu formulierenden Diradikal-Zwischenstufen - die Cycloheptatriene 92a und 92b im Verhältnis 1 : 1 ergibt, läßt sich aus den experimentell beobachteten Produktverhältnissen von [92b-d₄] : [92a-d₄] (Tab.20) sowie von [(92a-d₄+92b-d₄)] : [117-d₄] (Tab.23 u.25) das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_3^D : k_4^D sowie k_5^D : k_6^D berechnen. Anders als in den Toluol- und *m*-Xylol-Diazopropanaddukten ist die Hauptreaktion hier die 1,2-H(D)-Verschiebung in 118. Von den beobachteten Cycloheptatrienen 92a-d₄ und 92b-d₄ werden demnach lediglich (48.4±1.5) % durch konzertierte N₂-Eliminierung gebildet. Im Fall des *m*-Xylol-Adduktes war dieser Anteil größer als 98%. Das unterschiedliche reaktive Verhalten von 32 gegenüber 9b ist vermutlich im wesentlichen* auf die bereits diskutierten (s.S.6) unterschiedlichen konformativen Effekte in 32 und 9b zurückzuführen.

* Im *m*-Xylol-Diazopropanaddukt stieg mit der Temperatur der Anteil an diradikalischem Produkt 18b von <2% bei 60°C auf 8.5% bei 150°C

2.9 Druckeffekte bei der thermischen Stickstoffabspaltung aus 51

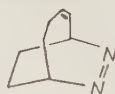
Während z.B. konzertierte Cycloadditionen als Folge ihres im Übergangszustand geringeren Molvolumens eine Reaktionsbeschleunigung unter Druck erfahren, bewirkt hoher Druck bei Zerfallsprozessen in der Regel eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante wird durch das Aktivierungsvolumen $\Delta V^\ddagger$ charakterisiert, welches ein Maß für den unterschiedlichen Raumbedarf von Grund- und Übergangszustand einer Reaktion darstellt⁶⁹⁾. Die Stickstoffabspaltung aus Azoalkanen ist, wie eine Vielzahl von Untersuchungen^{6,9)} belegen, ein Beispiel für einen Prozeß mit positivem Aktivierungsvolumen.



120



121



122

$\Delta V^\ddagger$: 22.8 cm³mol⁻¹

27.3 cm³mol⁻¹

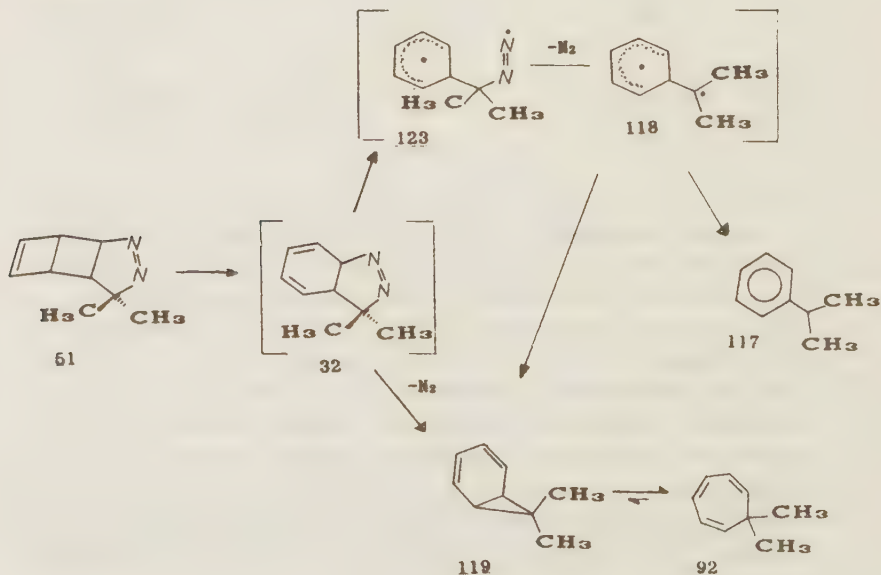
2.2 cm³mol⁻¹

Die unterschiedliche Größe der Aktivierungsvolumina der N₂-Abspaltungen aus den Azoverbindungen 120 -122 ist ein Hinweis dafür, daß im Fall der symmetrisch substituierten Verbindungen 120 und 121 beide C-N-Bindungen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt geöffnet werden, während im Fall der unsymmetrisch substituierten Verbindung 122 nur eine - vermutlich die zum Allylradikal führende C-N-Bindung - gespalten wird.

Für das Benzol-Diazopropan-Addukt 32 erwartet man infolge der unterschiedlichen C-N-Bindungen, daß auf dem Weg zum Diradikal 118 zunächst nur eine der C-N-Bindungen und im rasch nachfolgenden Schritt die zweite geöffnet wird. Für die postulierte konzertierte Bildung von 92b aus 32 müssen dagegen beide C-N-Bindungen im produktbestimmenden Schritt gespalten werden. Man erwartet daher für diese Reaktion ein positiveres

Aktivierungsvolumen als für die N_2 -Abspaltung im Diradikal 123. Die unterschiedliche Größe der Aktivierungsvolumina sollte sich unmittelbar auf das Produktverhältnis auswirken. Bei hohem Druck ist danach mit einer Verringerung des Anteils des durch konzertierte N_2 -Eliminierung entstandenen Cycloheptatriens 92b zu rechnen. Wir haben daher die Druckabhängigkeit der N_2 -Eliminierung von 51 bei 140°C untersucht. Die Thermolyse von 51 erfolgte in verschlossenen Teflونغefäßen in Benzol oder in einem 80:20 Gemisch von Toluol und Benzol unter den in der Tabelle 29 angegebenen Bedingungen. Parallel zur Druckprobe wurde jeweils eine Referenzprobe bei Normaldruck im gleichen Thermostaten umgelagert. Die Produktzusammensetzung bestimmten wir anschließend jeweils gaschromatographisch gegen Indan als internem Standard. Durch unabhängige Thermolyse eines Gemisches des Cycloheptatriens 92 und des Cumols 117 wurde sichergestellt, daß beide Verbindungen unter den Reaktionsbedingungen stabil sind.

Schema 36 :



Tab. 29 : Druckabhängigkeit der Produktzusammensetzung bei der Thermo-
lyse von 51 (T = 140.0°C).

Lauf	P	Zeit ^{c)}	<u>51</u>	<u>120</u>	92	117 : 92
	[kbar]	[s]	[%]	[%]	[%]	
1 ^{a)}	0.001	3600	2.42	71.00	26.58	72.8 : 27.2
	7	3600	3.50	73.07	23.47	75.7 : 24.3
2 ^{b)}	0.001	1800	6.97	67.70	25.33	72.6 : 27.4
	7	1800 ^{d)}	58.83	31.36	9.80	75.9 : 24.1
3 ^{a)}	0.001	1800	8.80	65.78	25.42	72.1 : 27.9
	14	1800	5.36	75.29	19.35	79.6 : 20.4

^{a)} in Benzol als Lösungsmittel

^{b)} in Toluol / Benzol 80 : 20

^{c)} Bedingt durch die Versuchsanordnung ist die Aufheizphase von Druckprobe und Referenzprobe unterschiedlich. Die Druckprobe erreicht etwas später die Endtemperatur, woraus sich ein etwas zu niedriger Wert für den Umsatz ergibt.

^{d)} Der Autoklave wurde in diesem Fall mit Heißluft thermostatisiert. Dadurch erreichte die Druckprobe erst wesentlich später als die Referenzprobe die Endtemperatur.

Wie die Werte der Tab. 29 zeigen, ist das Produktverhältnis 92 : 117 tatsächlich signifikant druckabhängig. Erwartungsgemäß nimmt der Anteil an Cycloheptatrien 92 gegenüber Cumol 117 bei hohem Druck ab. Dies ist als ein Hinweis für die Konkurrenz von einstufiger und zweistufiger N₂-Eliminierung zu werten.

Für eine quantitative Bestimmung der Differenz der Aktivierungsvolumina dieser beiden Prozesse wäre es allerdings noch notwendig, mit Hilfe von deuteriertem 51-d₄ die Druckabhängigkeit des Verhältnisses der Cycloheptatriene 92a-d₄ : 92b-d₄ zu ermitteln. Dieser Versuch, der jeweils eine NMR-spektroskopische Analyse der abgetrennten deuterierten Cycloheptatrien-Fraktion verlangt, wurde wegen des hohen Substanzbedarfes an 51-d₄ sowie wegen der komplexen, sicherlich mit Fehlern behafteten Produktanalyse im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

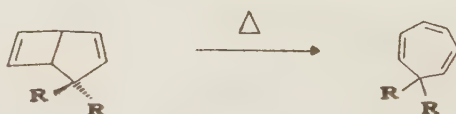
3. Die entartete Umlagerung von Bicyclo[3.2.0]hepta-2.6-dienen :

Synthese und Thermolyse von 4-endo-Methoxymethyl-4-exo-methyl- und 4-exo-Methoxymethyl-4-endo-methyl-6-deuterio-bicyclo[3.2.0]hepta-2.6-dien 131a-d und 131b-d

3.1 Einführung

Untersuchungen von Willcott⁷¹⁾ sowie Baldwin⁷²⁾ zeigten, daß die thermisch induzierte Umwandlung der Bicyclo[3.2.0]hepta-2.6-diene 93 und 95 in die entsprechenden Cycloheptatriene 92 bzw. 96 mit nahezu identischen Geschwindigkeitskonstanten erfolgt. Die Reaktion erscheint zunächst als das Ergebnis einer Orbital-symmetrie-verbotenen disrotatorischen Cyclobuten-Ringöffnung .

Schema 37 :

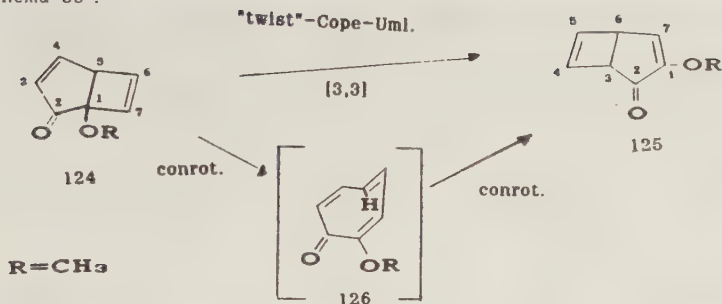


R = H	<u>95</u>	<u>96</u>
R = CH ₃	<u>93</u>	<u>92</u>

$$k_{95 \rightarrow 96} = 10^{14} \exp (- 39.500 \text{ kcal mol}^{-1} / RT)$$

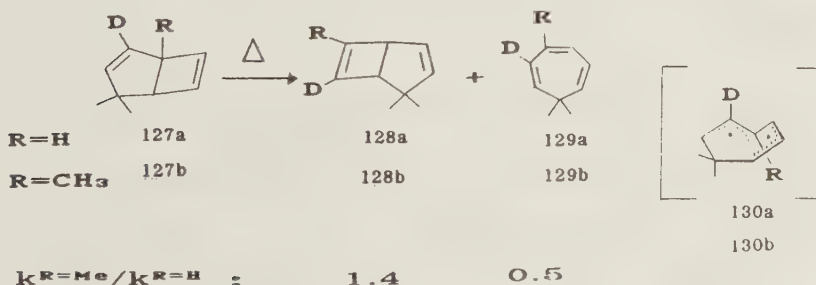
Die von Mukai⁷³⁾ beschriebene Umlagerung des Methoxy-Phototropolons 124 zum 3-Methoxy-Isomeren 125 als ein Beispiel für die bei der Thermolyse markierter Bicyclo[3.2.0]heptadiene in unterschiedlichem Ausmaß beobachtete Bildung von [3,3]-Umlagerungsprodukten⁷³⁾ ist ein Hinweis darauf, daß auch andere Prozesse für den Reaktionsablauf in Betracht gezogen werden müssen (Schema 38). Als alternative Deutungen der experimentellen Ergebnisse wurden eine - durch die Molekülgeometrie als $[n^2_s + \sigma^2_s + n^2_s]$ -Reaktion erzwungene - "twist"-Cope-Umlagerung⁷⁴⁾ oder aufeinander folgende, konzentrierte conrotatorische Ringöffnung und conrotatorischer Ringschluß über ein intermediäres cis,trans,cis-Cycloheptatrien⁷⁵⁾ vorgeschlagen. Beide Wege führen zum gleichen Produkt und lassen sich daher stereochemisch zunächst nicht unterscheiden.

Schema 38 :



Einem kinetischen Ansatz⁷⁷⁾ zur Differenzierung der alternativen Prozesse bei der Thermolyse von Bicyclo[3.2.0]heptadienen liegt die Überlegung zugrunde, daß die Einführung von Alkylsubstituenten in C-1 des Ausgangsmaterials im Falle der Bildung von cis,trans,cis-Cycloheptatrien durch conrotatorische Cyclobutenringöffnung - entsprechend der dabei notwendigen Rotation des Substituenten in das Kohlenstoffgerüst hinein - zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit führen sollte*. Der Vergleich der kinetischen Daten der Thermolyse von 127a und 127b (Schema 39) zeigt hingegen, daß Methyl-Substituenten in C-1 des Ausgangsmaterials einen nur geringen Effekt auf die Bildungsgeschwindigkeit sowohl des all-cis-Cycloheptatriens 129a,b als auch des Produktes der [3,3]-Verschiebung 128a,b hat. Dies wurde als Indiz für eine disrotatorische Öffnung des Cyclobutenringes zu einem konformativ stabilen bisallylischen Biradikal 130a,b

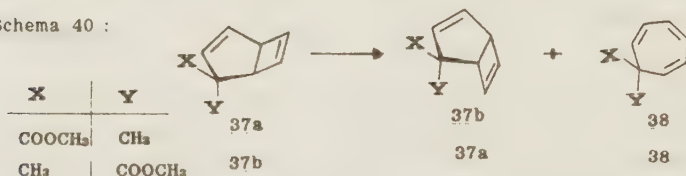
Schema 39 :



* Alkyl-Substitution in C-3 oder C-4 eines Cyclobutens hat dagegen normalerweise eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge⁷⁶⁾

gewertet, das dann zu den beobachteten Produkten 128a,b bzw. 129a,b führt. Der Unterschied dieser Zwischenstufe zu einem cis,trans,cis-Cycloheptatrien mit einer aus der gespannten Struktur folgenden minimalen Überlappung zwischen C-1 und C-7 ist jedoch eher eine Frage der Semantik.

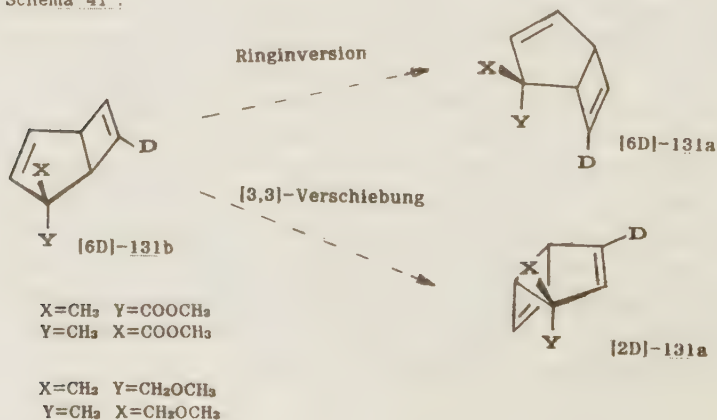
Schema 40 :



Bei der Thermolyse der bicyclischen Verbindungen 37a und 37b wurde neben dem Cycloheptatrien 38 in geringerem Ausmaß (3-4%) auch das jeweils andere diastereomere Bicycloheptadien beobachtet¹⁹⁾. Ob die beobachtete Epimerisierung durch disrotatorische oder konrotatorische Cyclobuten-Ringöffnung eingeleitet wird oder aber das Ergebnis einer direkten sigma-tropen [3,3]-Umlagerung ist, kann aus den bisherigen experimentellen Daten nicht eindeutig geklärt werden.

Einen Beitrag zu diesem Problem hofften wir mit der Untersuchung der Epimerisierung eines zusätzlich spezifisch mit Deuterium markierten Substrates 131-d liefern zu können. Die Analyse der Deuteriumverteilung im Produkt der Diastereomerisierung sollte dort eine Unterscheidung zwischen einem Ringinversionsprozeß und einer - als "twist" Cope-Umlagerung oder über ein konformativ stabiles cis,trans,cis-Cycloheptatrien ablaufende - [3,3]-Umlagerung erlauben (Schema 41). Die Synthese und Thermolyse einer geeigneten Verbindung 131-d war daher ein weiteres Ziel der Arbeit.

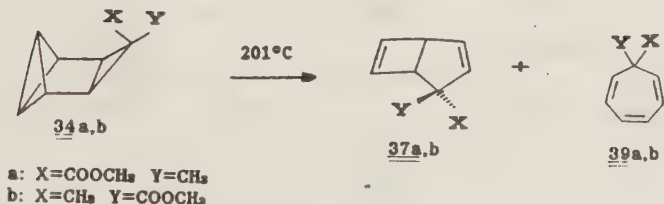
Schema 41 :



3.2 Synthese der diastereomeren 4-Methyl-4-methylmethoxy-6-deuterio-bicyclo[3.2.0] hepta-2,6-diene 131a-d und 131b-d

Bisher sind nur die diastereomeren Bicyclo[3.2.0]hepta-2.6-dien-Ester 37a und 37b bekannt, die bei der Thermolyse des Tetracyclus 34a und 34b als Nebenprodukte entstehen.

Schema 42 :



Wir versuchten zunächst, die diastereomeren Ester 37a und 37b über die Dichlorketenaddukte an 5-Methyl-1.3-cyclopentadien-5-carbonsäuremethylester 132 zu synthetisieren. Dieser Weg sollte eine spezifische Markierung mit Deuterium in der 5- oder 6-Position erlauben, sodaß auch die Darstellung der gewünschten deuterierten Bicyclo[3.2.0]hepta-2.6-diene möglich sein sollte. Das Cyclopentadien 132 wurde aus Adipinsäuredimethylester auf dem in der Literatur^{77),79)}beschriebenen, fünfstufigen Weg hergestellt (Gesamtausbeute : 24 % d.Theorie).

Die Umsetzung von 132 mit Dichlorketen, das in situ aus Dichloracetylchlorid und Triethylamin generiert wurde⁷⁹⁾, führte nur zu einem der beiden möglichen diastereomeren Addukte, dem wir aufgrund seines weiter unten beschriebenen chemischen Verhaltens die Struktur eines 4-Methyl-7,7-dichloro-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on-4-carbonsäuremethylesters 133 zugeordnet haben (Abb.22).

Schema 43 :

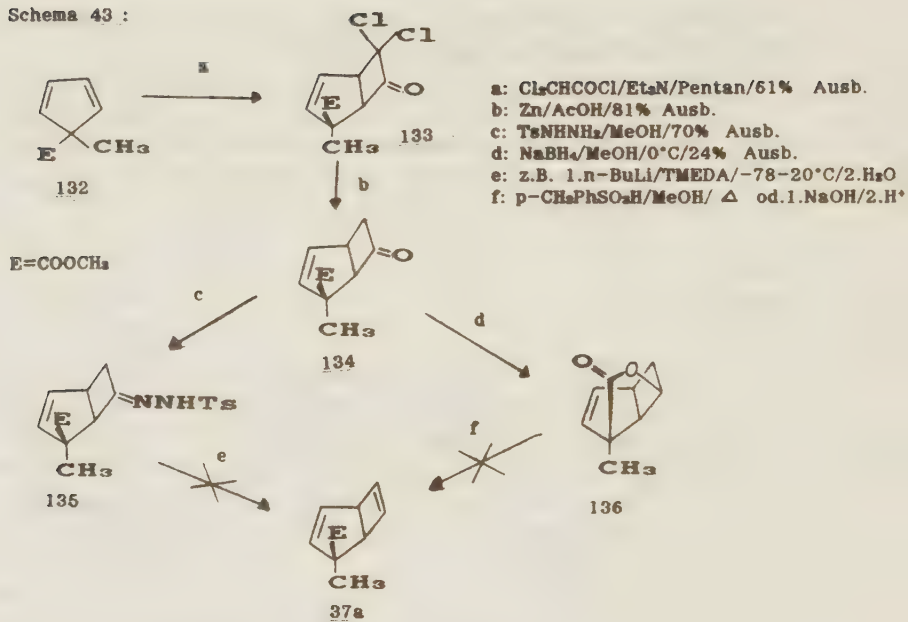
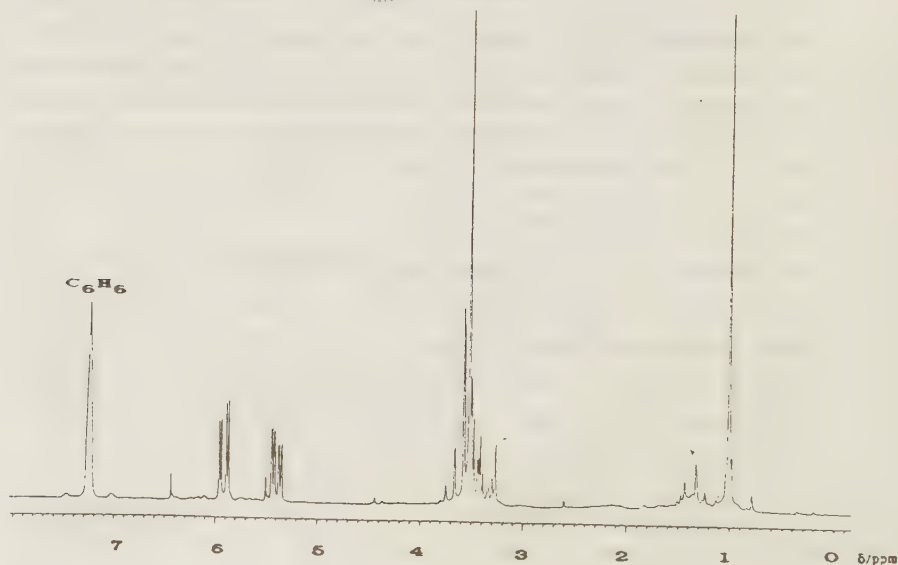
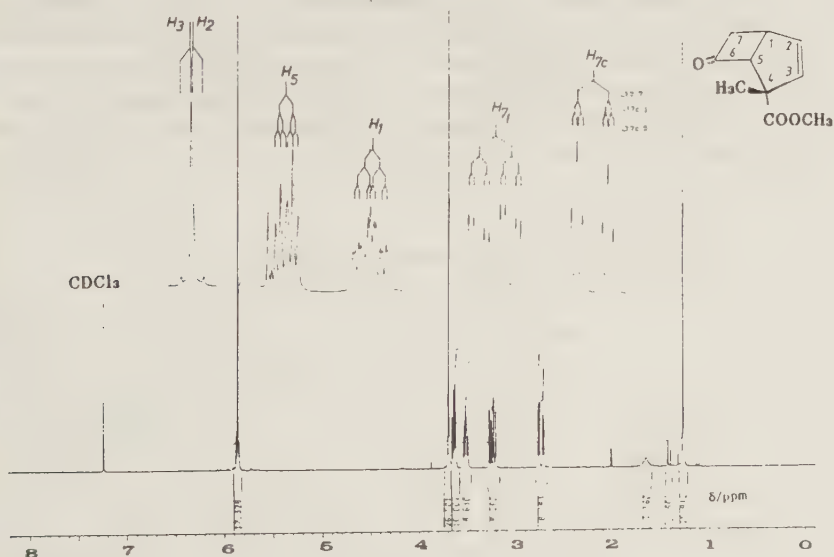


Abb. 22 : ^1H -NMR-Spektrum von **133** (80 MHz, C_6D_6)



Die Dechlorierung von 133 mit Zink in Essigsäure verläuft nach Standardvorschriften⁷⁹⁾ problemlos mit 80 % Ausbeute. Das Massen- und ¹H-NMR-Spektrum (Abb.23) der so erhaltenen Verbindung 134 zeigt, daß bei der Reaktion beide in 7-Stellung befindlichen Chloratome reduziert wurden. Die entsprechenden Wasserstoffe ($\delta = 2.73$ bzw. 3.23 ppm) können anhand ihrer Kopplungen mit dem Brückenkopfwasserstoff in 1-Position zugeordnet werden. Demnach liefert der exo-ständige Wasserstoff das Signal bei tieferem Feld ($J_{7,1} = 8.5$ Hz), dem bei höherem Feld ($J_{7c,1} = 2.8$ Hz) entspricht der endo-ständige Wasserstoff *. Die getroffene Zuordnung wird durch das zweidimensionale ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung (siehe exp. Teil) bestätigt.

Abb. 23 : ¹H-NMR-Spektrum von 134 (400 MHz, CDCl₃)

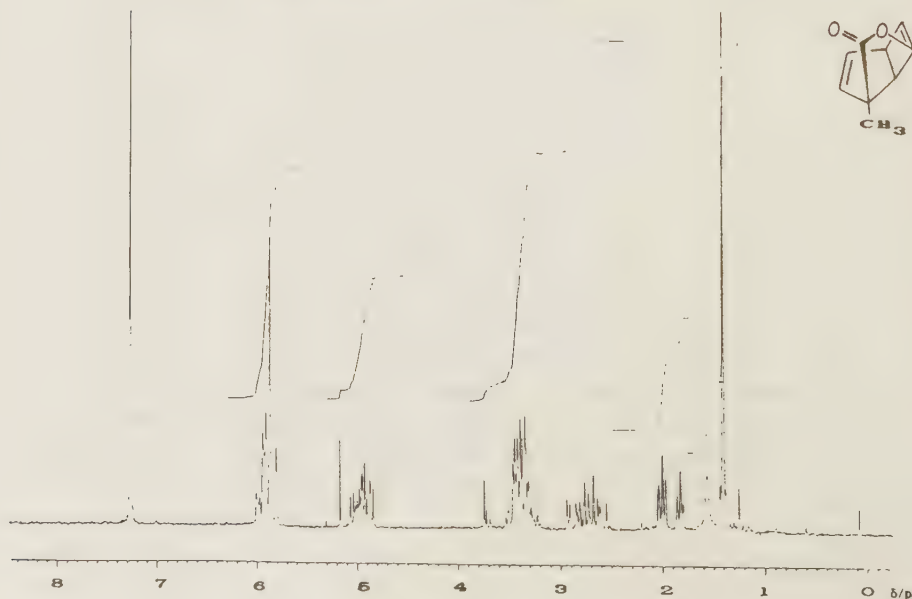


* Die Analyse der spektroskopischen Eigenschaften anderer Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on-Derivate⁸⁰⁾ läßt erkennen, daß die $H-C_7, H-C_1$ Kopplungskonstanten für cis angeordnete Wasserstoffe im Bereich 7.0-8.5 Hz, die von trans-Wasserstoffen im Bereich von 2.5-3.1 Hz auftreten. Die Tatsache, daß der endo-Wasserstoff bei tieferem Feld absorbiert, ist dabei die Regel.

Die Überführung des Ketons 134 in das Tosylhydrazon 135 erfolgte mit p-Toluolsulfonsäurehydrazin in siedendem Methanol⁸¹⁾. Dabei fällt die Verbindung als Gemisch der E- und Z-Isomeren⁸⁷⁾ in 70% Ausbeute an. Die Versuche, die Eliminierung des Tosylhydrazons mit unterschiedlichen Basen nach den für ähnliche Systeme beschriebenen Methoden⁸²⁾ zu erreichen, führen nicht zum gewünschten Produkt 37a. Offensichtlich wird unter den stark basischen Aufarbeitungsbedingungen die Esterfunktion zerstört; saure Aufarbeitung⁸³⁾ liefert hauptsächlich das Ausgangsprodukt.

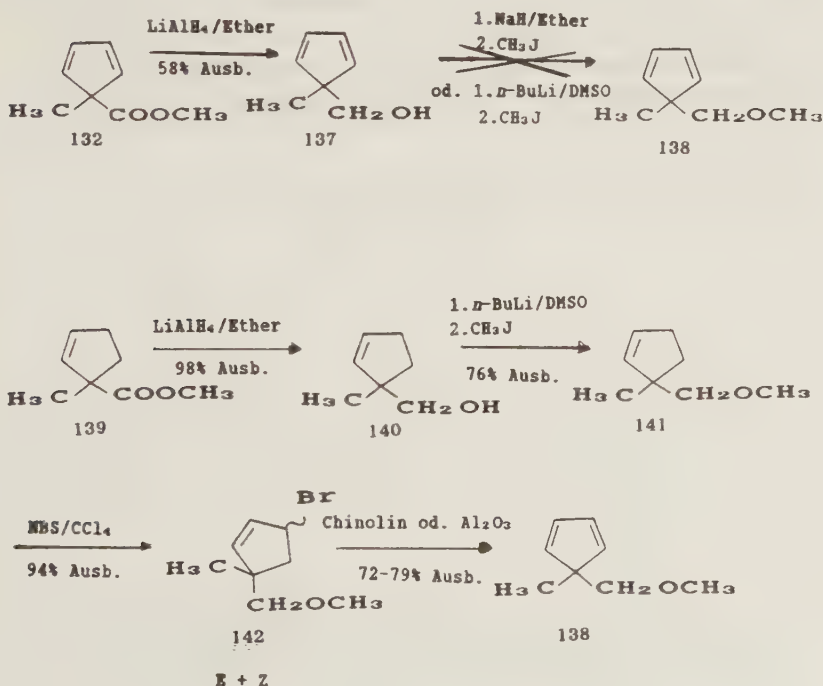
Die alternative thermische Spaltung⁸⁴⁾ der entsprechenden Na- oder Li-Salze von Hydrazonen erfolgt in der Regel erst bei Temperaturen, unter denen das bicyclische Produkt nicht stabil ist. Daher suchten wir die Einführung der Doppelbindung durch Reduktion, Darstellung des Mesylates und Eliminierung zu erreichen (Schema 43). Bei der Reduktion mit Natriumborhydrid findet man jedoch nach gaschromatographischer Aufarbeitung nicht den gewünschten Alkohol, sondern neben nicht umgesetztem Ausgangsprodukt eine Verbindung, der aufgrund der spektroskopischen Eigenschaften die Struktur des Lactons 136 zukommt. Versuche, das Lacton sauer (z.B. mit p-Toluolsulfonsäure) oder basisch zu hydrolysieren, scheiterten. In allen Fällen wurde lediglich 136 zurückgewonnen.

Abb. 24 : ¹H-NMR-Spektrum von 136 (80 MHz, CDCl₃)



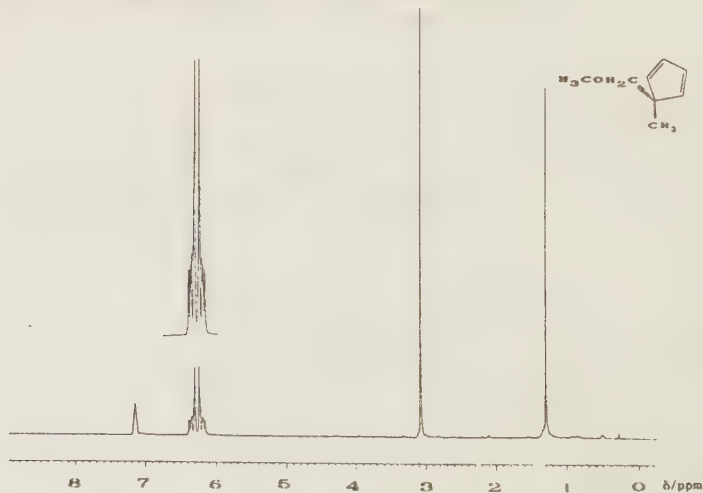
An diesem Punkt gaben wir den Versuch der Synthese des Esters 37 auf und versuchten als nächstes, die entsprechenden Methoxymethylderivate 131a bzw. 131b herzustellen. Diese Substanz erfüllt ebenfalls die stereochemischen Voraussetzungen zur Analyse der Epimerisierung, wobei zusätzlich der gegenüber der Esterfunktion geringere Substituenteneffekt der Methoxymethylgruppe von Vorteil sein sollte. Die Überführung des Cyclopentadienesters 136 in den entsprechenden bekannten⁷⁷⁾ Alkohol 137 gelang zwar, jedoch ergab die anschließende Umsetzung mit NaH/CH₃J⁹⁶⁾ oder n-BuLi/CH₃J⁹⁶⁾ laut ¹H-NMR-Spektrum ein komplexes Gemisch verschiedener (möglicherweise O- und C-alkylierter) Produkte, die sich vermutlich aus einem intermediären Cyclopentadienid-Anion erklären. Auf eine weitere Analyse verzichteten wir, da die Einführung der Methylmethoxy-

Schema 44 :



funktion auf der Stufe des Cyclopentenesters 139 erfolgreich verlief (Schema 44). Durch Reduktion mit LiAlH_4 in Ether ist der Alkohol 140 in 98% Ausbeute erhältlich*. Die Verbindung wurde dann in entgastem DMSO unter Zusatz von wenig Triphenylmethan mit $n\text{-BuLi}$ bis zur dauerhaften Rotfärbung titriert und mit Methyljodid in 76 % Ausbeute alkyliert⁶⁶⁾. Anschließend NBS-Bromierung liefert in 94 % Ausbeute ein Reaktionsprodukt 142, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb.59 exp.Teil) erwartungsgemäß⁷⁷⁾ zwei Diastereomerenpaare (ca.1:4) ausweist. Charakteristisch sind hier die bei unterschiedlichem Feld absorbierenden $5\text{-CH}_3\text{-}$ und $5\text{-CH}_2\text{OCH}_3\text{-}$ Gruppen, aus deren Integrationsverhältnis das Verhältnis der Hauptkomponenten zu 1:1.5 bestimmt werden kann. Dem überwiegend gebildeten Diastereomeren sollte man aufgrund des bei tieferem Feld auftretenden Methylsignals und des hochfeldverschobenen Signals der Methoxy-Gruppe daher die E-Konfiguration zuordnen können. Die HBr -Eliminierung zum Cyclopentadien 138 erfolgte aus dem Gemisch der Dibromide entsprechend der Synthese des Esters 132^{77),78)}. Die Verbindung zeigt ein sehr einfaches $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb.25), welches hinsichtlich Lage und Spinmultiplizität der Signale mit der Struktur eines 5-Methyl-5-methoxymethyl-cyclopentadiens übereinstimmt¹⁶⁾.

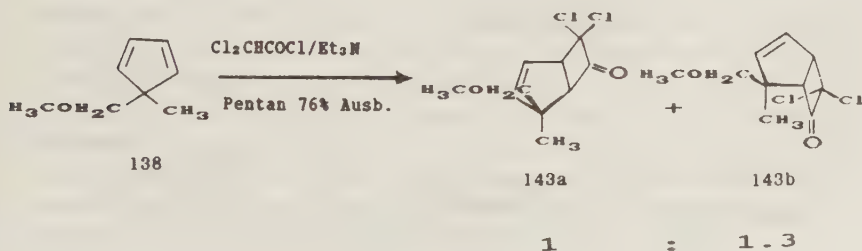
Abb. 25 : $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 138 (80 MHz, Benzol- d_6)



* Dieser ist wie das Ausgangsprodukt⁷⁹⁾ mit dem Doppelbindungsisomeren verunreinigt (4:1, GC, $^1\text{H-NMR}$). Bei den weiteren Umsetzungen wurde jeweils das Isomerengemisch eingesetzt.

Die Dichlorketenanlagerung an 138 gelang in 76 % Ausbeute unter den bei der Darstellung des Esters 133 beschriebenen Reaktionsbedingungen. Die ^1H -NMR-spektroskopische Analyse des Reaktionsproduktes (siehe exp. Teil) zeigte jedoch, daß hier der stereochemische Verlauf der Addition weniger einheitlich war. Es werden bei der Addition zwei diastereomere Verbindungen 143a und 143b im Verhältnis 1 : 1,3 gebildet. Auf gaschromatographischem Wege ließen sich die Diastereomeren anreichern, aber nicht vollständig trennen. Die stereochemische Zuordnung der Methyl- und Methoxymethylgruppe in 143a und 143b erfolgt aus dem Vergleich ihrer ^1H -NMR-spektroskopischen Eigenschaften mit denen analoger Systeme (Tab. 30) und wird zusätzlich bestätigt durch die weiter unten beschriebenen Europium-Shift Versuche an 131 (s. S. 94).

Schema 45 :

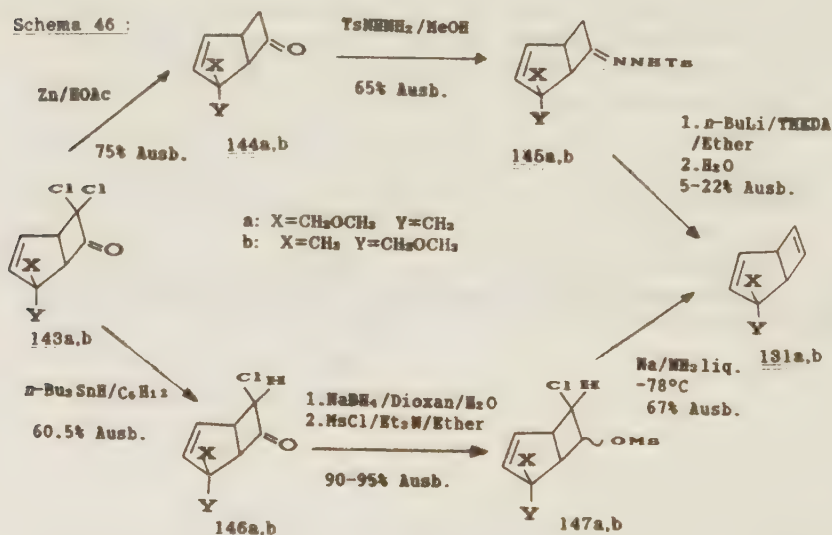


Ähnlich wie bei der Diels-Alder-Reaktion mit 1,2-Dehydrobenzol⁷⁹⁾ wird auch Dichlorketen an den Cyclopentadienester 132 nur endo-ständig zur Esterfunktion addiert. Damit ist der Raumbedarf einer benachbarten Estergruppe sowohl bei der [4+2]- als auch bei der [2+2]-Cycloaddition kleiner als der einer Methylgruppe. Die Methyl- und Methoxymethylgruppe haben dagegen offensichtlich bei der Ketenaddition einen sehr ähnlichen Raumbedarf.

Bei der Dehalogenierung von 143a,b mit Zink in Essigsäure entstehen die beiden diastereomeren Ketone 144a und 144b in 75% Ausbeute. Diese können gaschromatographisch getrennt und anhand ihrer ^1H -NMR-Spektren identifiziert werden (Abb. 64 exp. Teil). Die erhaltenen Signale im ^1H -NMR-Spektrum entsprechen hinsichtlich ihrer Multiplizität denen des Esters 137.

Die Stereochemie der Substituenten an C-4 läßt sich wiederum aus der relativen Lage der entsprechenden Signale im ^1H -NMR-Spektrum ableiten (Tab. 30) und wird durch das chemische Verhalten der Verbindungen bestätigt: Die Eliminierung der aus den gaschromatographisch getrennten Diastereomeren erhaltenen *p*-Toluolsulfonsäurehydrazone führt jeweils ausschließlich zu einem der diastereomeren Bicycloheptadiene 131, deren Stereochemie durch NMR-Shift Versuche abgesichert wurde.

Schema 46 :

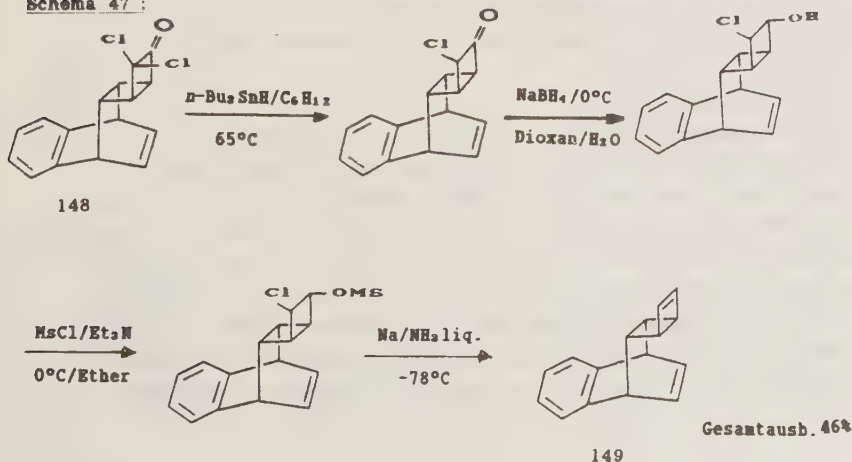


Wir erhielten die *p*-Toluolsulfonsäurehydrazone der diastereomeren Ketone 144 durch Reaktion mit *p*-Toluolsulfonsäurehydrazin in siedendem Ethanol (65% Ausbeute) als Gemisch von vier Diastereomeren (jeweils E- und Z-Isomere der Diastereomeren 144a und 144b). Es gelang nicht, diese in kristalliner Form zu erhalten. Bei der Umsetzung der gaschromatographisch getrennten Ketone 144a bzw. 144b konnten die *p*-Toluolsulfonsäurehydrazone als Mischung zweier Isomere (E+Z) in wachsartiger Form isoliert werden und es gelang, eines der Diastereomeren durch fraktionierte Kristallisation rein zu erhalten. Diesem kommt aufgrund seiner ^1H -NMR-Daten (s.exp.Teil) die Struktur des Z-Isomeren von 145 zu.

Die Shapiro-Eliminierung⁸²⁾ der Tosylhydrazone bereitete zunächst erhebliche Schwierigkeiten. Bei der nach einer Vorschrift von Gajewski⁸⁷⁾ durchgeführten Umsetzung von 145a und 146b mit *n*-Butyllithium und Hydrolyse der erhaltenen Lithium-organischen Zwischenstufe mit Wasser konnten zwei Produkte in ca. 5% Ausbeute isoliert und anhand ihrer weiter unten beschriebenen ¹H-NMR-spektroskopischen Daten als die gewünschten Bicyclo-[3.2.0]heptadiene 131a und 131b erkannt werden. Mit anderen starken Basen (Lithiumdiisopropylamid^{82b)} oder Lithiumtetramethylpiperidid^{82c)} ließ sich die Ausbeute nicht erhöhen. Erst die Modifizierung der Reaktionsbedingungen (Verlängerung der Reaktionszeit, größerer Überschuß an *n*-Butyllithium), führte zu einer auf 16% gesteigerten Ausbeute der Bicyclo[3.2.0]heptadiene 131a und 131b. Setzte man bei der Reaktion die Tosylhydrazone der gaschromatographisch getrennten Ketone 144a bzw. 144b ein, so erhielt man das entsprechende Dien 131a bzw. 144b isomerenrein in 20-22% Ausbeute.

Der erhebliche Aufwand und die im letzten Schritt mäßigen Ausbeuten der Synthese veranlaßten uns, nach einer alternativen Darstellungsmöglichkeit Ausschau zu halten. In Dichlorketen-Addukten von cyclischen Olefinen läßt sich eines der Chloratome selektiv reduzieren⁸⁸⁾. Wie Grimme und Köser⁸⁹⁾ am Beispiel von 148 zeigen konnten, erhält man aus diesen durch Reduktion der Ketogruppe und anschließende Mesylierung die entsprechenden Chlor-mesyate, die sich - unter gleichen Bedingungen wie vicinale Dichloride - reduktiv zum Cyclobuten eliminieren lassen (Schema 47).

Schema 47 :



Da auch die Möglichkeit des Deuterium-Einbaus (durch Reduktion des Dichlorids mit $(n\text{-Bu})_3\text{SnD}$ oder der Ketogruppe mit NaBD_4) erfolgversprechend schien, versuchten wir die Darstellung von 131a,b auf diesem Wege. Die Reduktion von 143a,b mit $(n\text{-Bu})_3\text{SnH}$ in siedendem Cyclohexan gelang in Gegenwart katalytischer Mengen von Azobisisobutyronitril (AIBN). Dabei konnte das Monochlorketon 146a,b nach destillativer Aufarbeitung ($\text{Sdp}_{0.4} = 71^\circ\text{C}$) als Diastereomeregemisch in 60.5 % Ausbeute isoliert werden. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum (Abb.73,exp.Teil) folgt die *exo*-Anordnung von 7-H. Diese ist erkennbar aus der großen Kopplung mit den Brückenköpfen 1- und 5-H ($J_{1,7} = 8.5 \text{ Hz}$; $J_{5,7} = 3 \text{ Hz}$) und entspricht dem aus der Kenntnis des stereochemischen Verlaufs der partiellen Dechlorierung gleichartiger Verbindungen⁹⁰⁾ erwarteten Ergebnis.

Das Gemisch der Monochlorketone 146a und 146b wurde bei 0°C mit NaBH_4 in 80% igem wässrigen Dioxan reduziert und anschließend mit Methansulfonsäurechlorid / Triethylamin in Ether in die diastereomeren Chlormesylate 147a und 147b überführt. Das recht saubere Produkt ($>90\%$) wurde keiner weiteren Reinigung unterzogen. Im Falle der Synthese des Cyclobutens 149 (Schema 47) hatten die Autoren berichtet, daß insbesondere das vicinale Chlor-Cyclobutanol-Zwischenprodukt instabil war⁹⁹⁾. Sie verzichteten daher auf eine Isolierung der Zwischenprodukte. Die analogen Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-Derivate lassen sich im Gegensatz dazu problemlos isolieren (s.exp.Teil) und sind - zumindest in der Kälte - monatelang stabil.

Mit Natrium in flüssigem Ammoniak erfolgte schließlich die reduktive Eliminierung zu den diastereomeren Bicycloheptadienen 131a und 131b. Diese konnten nach gaschromatographischer Trennung in 67% Ausbeute erhalten und anhand ihrer spektroskopischen Daten identifiziert werden (Abb.26, Tab.33).

Die stereochemische Zuordnung der Verbindungen 143a und 143b, 144a und 144b sowie 131a und 131b läßt sich aus dem Vergleich ihrer ^1H -NMR-spektroskopischen Eigenschaften mit denen strukturell verwandter Bicyclo[3.2.0]hept-2-ene und Bicyclo[3.2.0]hepta-2.6-diene treffen. Die entsprechenden Daten sind in den Tabellen 30 und 31 zusammengefaßt. Besondere Bedeutung kommt dabei der in den Diastereomeren deutlich unterschiedlichen chemischen Verschiebung des Brückenkopfwasserstoffs 5-H sowie der Signallage für die Metyl- und Methylmethoxyprotonen zu. Dabei läßt sich folgende verallgemeinernde Feststellung machen: Im Diastereomeren

Tabelle 30 : Vergleich der ^1H -NMR-spektroskopischen Daten verschiedener
Bicyclo[3.2.0]hepta-2-ene

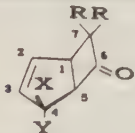
	δ / ppm					Lit
	5-H	4-CH ₃	4-CH ₂ OCH ₃	4-CH ₂ OCH ₃	4-COOCH ₃	
R = Cl X = Y = H	4.10 ^{a)}		--	--	--	79
133 : R = Cl X = COOCH ₃ Y = CH ₃	3.62 ^{b)}	1.00	--	--	3.53	d.A.
143a: R = Cl X = CH ₂ OCH ₃ Y = CH ₃	3.80 ^{c)}	1.12	3.36; 4.45	3.32	--	d.A.
143b: R = Cl X = CH ₂ Y = CH ₂ OCH ₃	4.03 ^{c)}	1.22	2.1 ; 2.15	3.32	--	d.A.
134 : R = H X = COOCH ₃ Y = CH ₃	3.13 ^{c)}	1.27	--	--	3.18	d.A.
144a: R = H X = CH ₂ OCH ₃ Y = CH ₃	3.2-3.5 ^{c)}	1.05	3.3; 3.42	3.26	--	d.A.
144b: R = H X = CH ₃ Y = CH ₂ OCH ₃	3.3-3.7 ^{c)}	1.18	3.08	3.32	--	d.A.

Tabelle 31 : Vergleich der ^1H -NMR-spektroskopischen Daten verschiedener
Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-diene

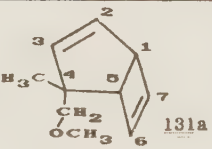
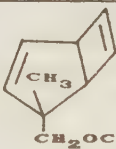
	δ / ppm					Lit
	5-H	4-CH ₃	4-CH ₂ OCH ₃	4-CH ₂ OCH ₃	4-COOCH ₃	
X = Y = H	3.2 ^{a)}	--	--	--	--	75, 79
93 : X = Y = CH ₃	3.0 ^{a)}	1.00; 1.05	--	--	--	75
37a: X=COOCH ₃ Y=CH ₃	3.24 ^{c)}	1.31	--	--	3.70	19
37b: X=CH ₃ Y=COOCH ₃	3.81 ^{c)}	1.36	--	--	3.70	19
131a: X=CH ₂ OCH ₃ Y=CH ₃	3.80 ^{c)}	1.02	3.2; 3.3	3.32	--	d.A.
131b: X=CH ₂ Y=CH ₂ OCH ₃	4.03 ^{c)}	1.08	3.11; 3.12	3.35	--	d.A.

gemessen : ^{a)} in CCl₄ ^{b)} in C₆D₆ ^{c)} in CDCl₃

mit dem Methyl-Signal bei höherem Feld absorbiert auch der Brückenkopf-wasserstoff (5-H) stets bei höherem Feld, während die Signale für die Methylen-Wasserstoffe der Methoxymethoxy-Gruppe jeweils tieffeld-verschoben sind. Dies deutet auf eine cis-Anordnung von Methoxymethylgruppe und 5-H im Diastereomeren mit dem bei tieferem Feld beobachteten 5-H Signal sowie auf eine größere Abschirmung der Substituenten in endo-Position. Zur Absicherung der auf dieser Basis getroffenen Zuordnung der Stereochemie an C-4 wurde der Einfluß eines paramagnetischen Verschiebungsreagenzes auf die ^1H -NMR-Spektren von 131a und 131b bestimmt (Abb. 26; Tab.32).

Die in der Tabelle 32 aufgeführten relativen paramagnetischen Verschiebungen (jeweils bezogen auf die induzierte Verschiebung der Methoxyprotonen als internem Standard) Δ_i sind eine Funktion des räumlichen Abstandes und des Winkels zwischen dem Eu^{3+} und den Wasserstoffen H_i . Da die Konformation der Methoxymethylgruppe und die relative Lage des Europiums nicht bekannt ist, können die Daten nur qualitativ ausgewertet werden. Deutlich wird aber der signifikant stärkere Einfluß des Shift Reagenzes auf die Wasserstoffe 5-H und 1-H in 131b, was nur mit einer cis-Anordnung zur Methoxymethylgruppe erklärt werden kann.

Tab.32 : Einfluß von $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-d}_{27}$ auf die ^1H -NMR-Spektren von 131a und 131b

	$\Delta_i / \%$		$\Delta_i / \%$
4- CH_3	94	4- CH_3	54
4- $\text{CH}_2 \text{OCH}_3$	102, 103	4- $\text{CH}_2 \text{OCH}_3$	133
4- $\text{CH}_2 \text{OCH}_3$	100	4- $\text{CH}_2 \text{OCH}_3$	100
5-H	55	5-H	89
1-H	25	1-H	46
3-H	54	3-H	111
2-H	27	2-H	77
6-H	53	6-H	35
7-H	19	7-H	22

^{a)} induzierte paramagnetische Verschiebung der ^1H -NMR-Signale relativ zum Signal der Methoxymethyl-Gruppe (Mittelwerte; s.auch exp.Teil).

Tab. 33 : ^1H -NMR-spektroskopische Daten von 131a und 131b
(400 MHz, C_6D_6)

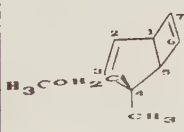
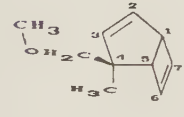
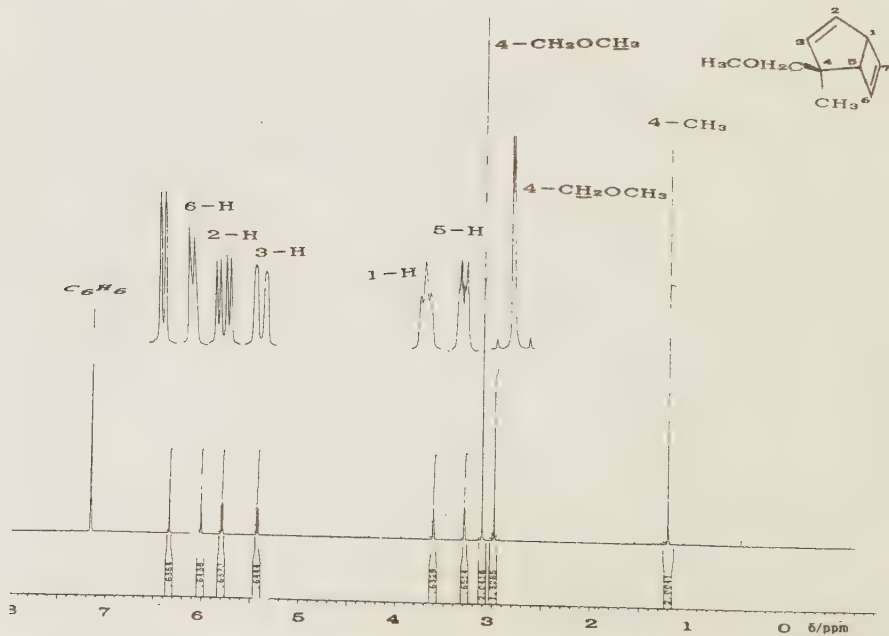
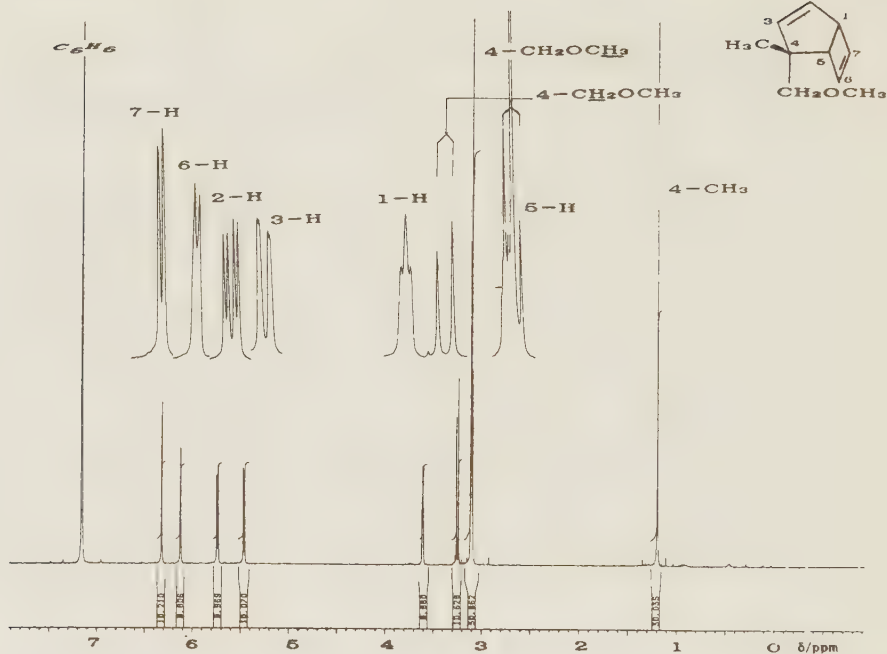
131a	δ /ppm	Signalform	Zuordnung, Kopplungen
	1.2	s , 3H	4- CH_3
	3.09, 3.25	AB, 2H	4- CH_2OCH_3 , $J_{AB} = 8,5$ Hz
	3.10	s , 3H	4- CH_2OCH_3
	3.1	m , 1H	5-H
	3.60	t , 1H	1-H, $J_{1.2} = 2.5$ Hz, $J_{1.5} = 3.5$ Hz
	5.45	dd, 1H	3-H, $J_{3.2} = 5.5$ Hz, $J = 1\text{Hz}$
	5.75	dd, 1H	2-H, $J_{1.2}$ u. $J_{2.3}$
	6.12	d , 1H	7-H, $J_{6.7} = 2.8$ Hz
	6.35	d , 1H	6-H
131b	δ /ppm	Signalform	Zuordnung, Kopplungen
	1.2	s , 3H	4- CH_3
	2.98, 2.99	AB, 2H	4- CH_2OCH_3 , $J_{AB} = 8$ Hz
	3.11	s , 3H	4- CH_2OCH_3
	3.38	dt, 1H	5-H, $J_{1.5} = 3.5$ Hz, $J = 1\text{Hz}$
	3.60	bt, 1H	1-H, $J_{1.2} = 2.5$ Hz
	5.45	dd, 1H	3-H, $J_{3.2} = 5.5$ Hz, $J = 1\text{Hz}$
	5.79	dd, 1H	2-H, $J_{1.2}$ u. $J_{2.3}$
	6.0	d , 1H	7-H, $J_{6.7} = 2.8$ Hz
	6.35	d , 1H	6-H

Abb. 26: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, C_6D_6) von 131a und 131b



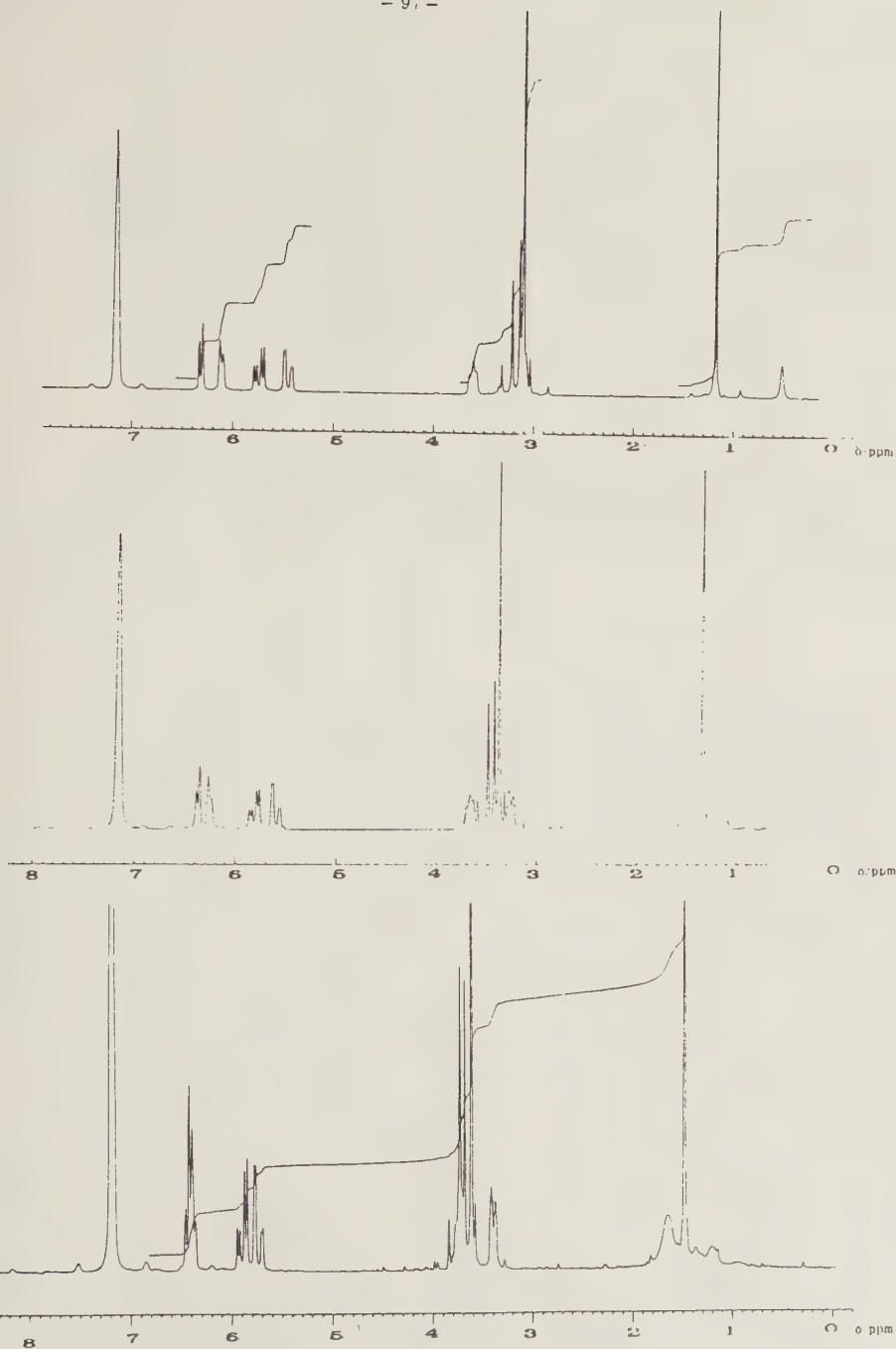


Abb. 27a : Einfluß von $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-d}_{27}$ auf das ^1H -NMR-Spektrum von 131a

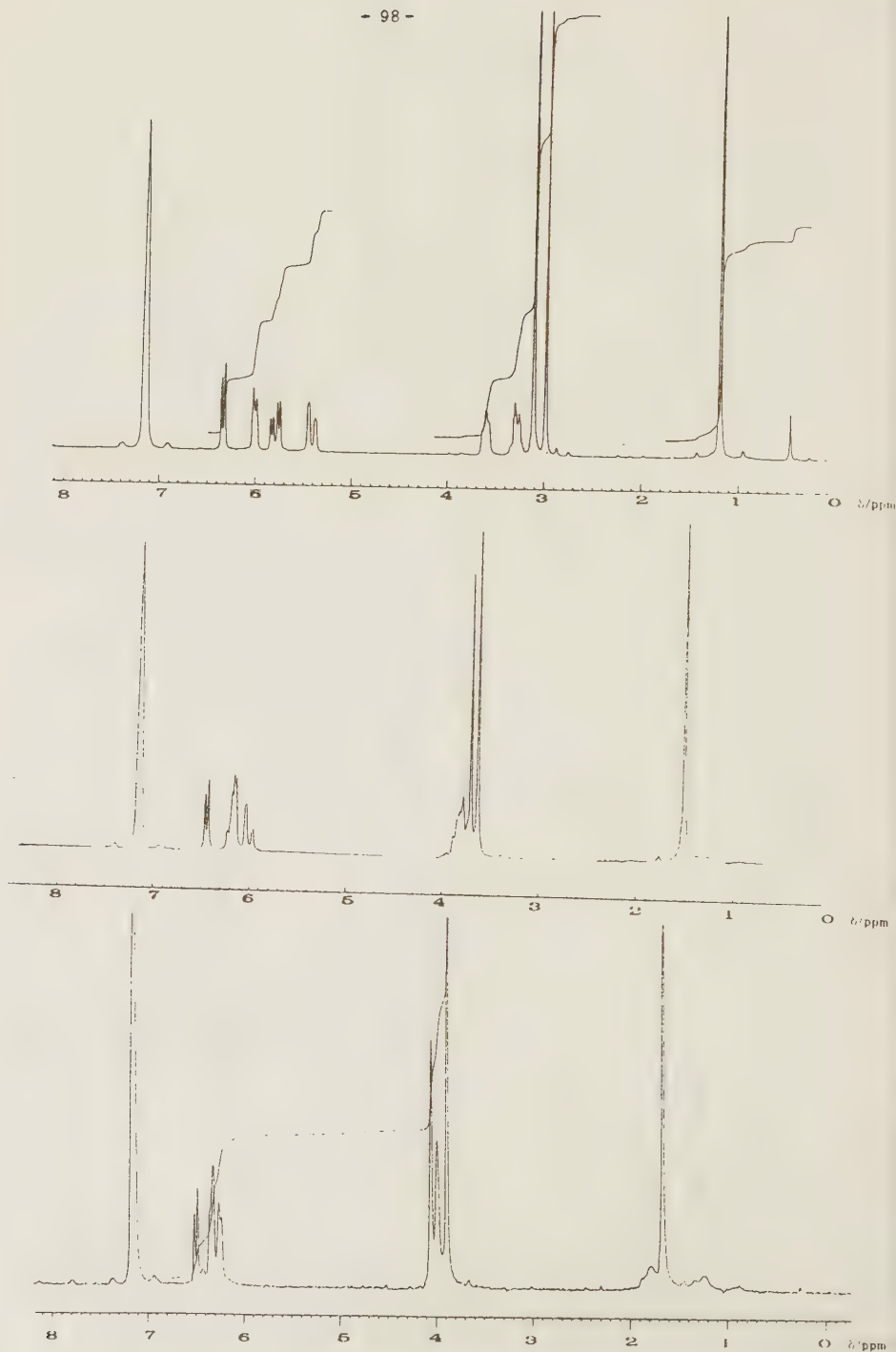
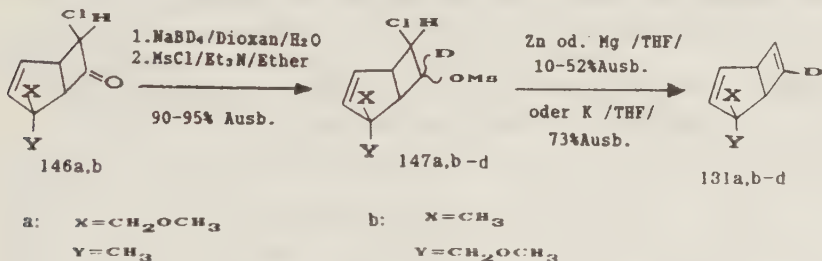


Abb. 27b : Einfluß von $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-d}_{27}$ auf das ^1H -NMR-Spektrum von 131b

Die Synthese der Deuterium-markierten Bicycloheptadiene 131a-d und 131b-d erfolgte nach einer der Synthese der Wasserstoffverbindungen analogen Reaktionssequenz. Dabei fand der Deuteriumeinbau auf der Stufe der Chlor-ketone 146a bzw. 146b durch Reduktion mit Natriumbor-deuterid (Schema 48) statt. Der Einbau von Deuterium in 6-C ist im ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes (s.exp.Teil) an der fehlenden Resonanz am Ort von 6-H sowie der Vereinfachung der Signale von 7-H und 5-H deutlich erkennbar.

Schema 48 :



Aus dem daraus erhältlichen Gemisch der diastereomeren Mesylate 147a-d bzw. 147b-d konnte durch Umkristallisieren eines der Isomeren rein isoliert werden. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 79 s.exp.Teil) weist dieses als das exo-Methoxymethyl-Diastereomere 147b-d aus. Die ^1H -NMR-spektroskopische Analyse der nach Umsetzung mit Natrium in flüssigem Ammoniak gewonnenen und gaschromatographisch gereinigten Bicyclo[3.2.0]heptadiene 131a,b-d zeigt, daß die Reaktion unter erheblichem Verlust an Markierung durch Deuterium-Austausch erfolgt war (D-Gehalt in 7-C 62.5% (131a-d) bzw. 46.9% (131b-d) (s.exp.Teil). Mit in situ dargestellten, hochreaktiven Metallpulvern wie "Rieke"-Zink⁹⁰⁾ oder "Rieke"-Magnesium⁹¹⁾ können vicinale Dihalogenide unter milden Bedingungen reduziert werden. Es gelang uns nach dieser Methode die deuterierten Diastereomeren 131a-d und 131b-d mit einem ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmten Deuteriumgehalt <90 % zu erhalten. Die deuterierten Bicycloheptadiene fielen dabei in unterschiedlichen Ausbeuten (10-37% im Falle von Zink, 15-52% mit Magnesium als Reduktionsmittel) neben zum Teil erheblichen Mengen an Ausgangsprodukt an. Als Methode der Wahl erwies sich jedoch die mit deutlich geringerem Aufwand verbundene Umsetzung des Mesylates mit frisch hergestelltem Kaliumsand in THF. Nach langsamem Zutropfen und kurzzeitigem Erhitzen erhielten wir nach wässrig-extraktiver Aufarbeitung und gaschromatographischer Reinigung die deuterierten Diastereomeren in 72.5% Ausbeute.

Position und Gehalt des Deuteriums konnte aus den ^1H -NMR- und ^2H -NMR-Spektren von 131a-d und 131b-d abgeleitet werden (Abb. 28,29; Tab. 34). In den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen erkennt man deutlich die fehlende Resonanz am Ort von 6-H und das aufgrund des Wegfalls der Kopplung mit 6-H zum Singulett vereinfachte Signal von 7-H. Aus den relativen Signalintensitäten (Tab.34) in den ^1H - und ^2H -NMR-Spektren der diastereomeren Verbindungen läßt sich ein D-Gehalt von jew. 96% in 6-Position und jew. 10% in 7-Position bestimmen. Offensichtlich erfolgt bei der Reduktion des Ketons 146a,b ein teilweiser H/D-Austausch am Chlor-substituierten Kohlenstoff.

Tab.34 : ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) bzw. ^2H -NMR (61.4 MHz, CCl_4 ,)-spektroskopische Daten von 131a-d und 131b-d.

Protonen	δ [ppm]	rel. Signal Intensität ^{a)}		
		131a	131a-d ^{c)}	
		^1H -NMR	^1H -NMR	^2H -NMR
4 - CH_3	1.02	2.98 (s)	3.12 (s)	-
4- CH_2OCH_3	3.2,3.3	2.11 (AB)	2.15 (AB)	-
4- CH_2OCH_3	3.32	3.94 (s)	3.30 (s)	-
5 - H	3.05	0.98 (q)	1.03 (q)	-
1 - H	3.68	0.98 (t)	0.99 (t)	-
3 - H	5.38	1.00 (dd)	1.00 (dd)	-
2 - H	5.80	0.99 (dd)	1.00 (dd)	-
6 - H	6.05	0.97 (d)	0.063 (d)	0.938
7 - H	6.39	1.01 (s)	0.91 (s)	0.094

Protonen	δ [ppm]	rel. Signal Intensität ^{a)}		
		131b	131b-d ^{c)}	
		^1H -NMR	^1H -NMR	^2H -NMR
4 - CH_3	1.08	2.98 (s)	3.03 (s)	-
4- CH_2OCH_3	3.11,3.13	2.11 (AB)	2.00 (AB)	-
4- CH_2OCH_3	3.35	3.94 (s)	3.09 (s)	-
5 - H	3.18	0.98 (q)	1.01 (q)	-
1 - H	3.65	0.98 (t)	1.00 (t)	-
3 - H	5.35	1.00 (dd)	1.00 (dd)	-
2 - H	5.86	0.99 (dd)	1.01 (dd)	-
6 - H	6.05	0.97 (d)	0.036 (d)	0.941
7 - H	6.42	1.01 (s)	0.916(s)	0.097

a) bezogen auf das Signal von 3-H

Abb.28: ^1H -NMR-Spektren (400MHz, CDCl_3) von 131a und [6-D]131a

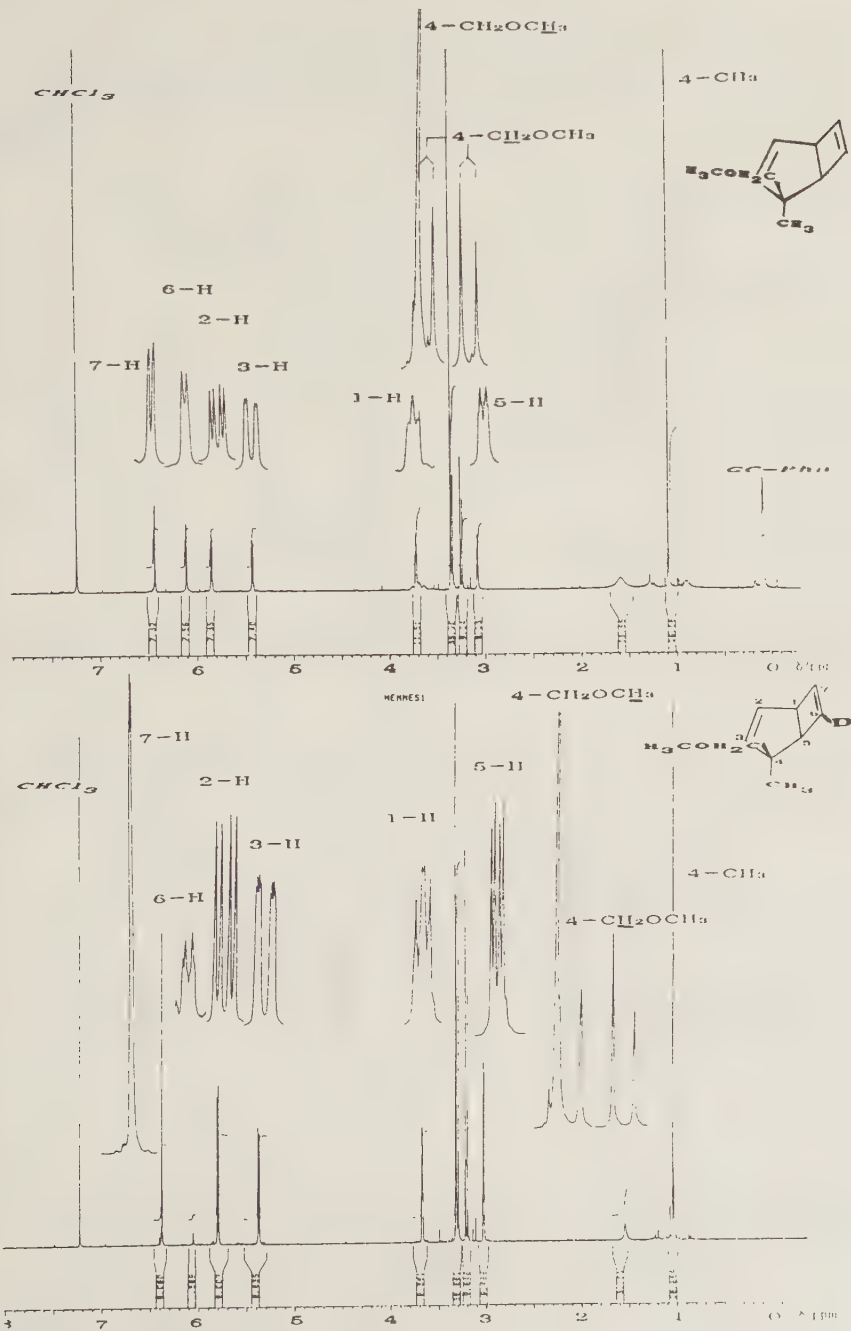


Abb.29: ^1H -NMR-Spektren (400MHz, CDCl_3) von 131b und [6-D]131b

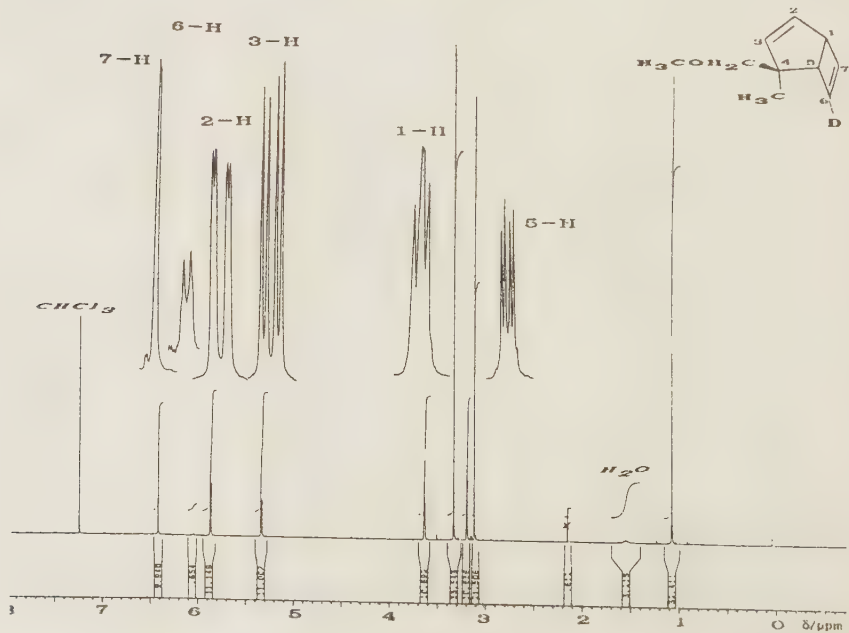
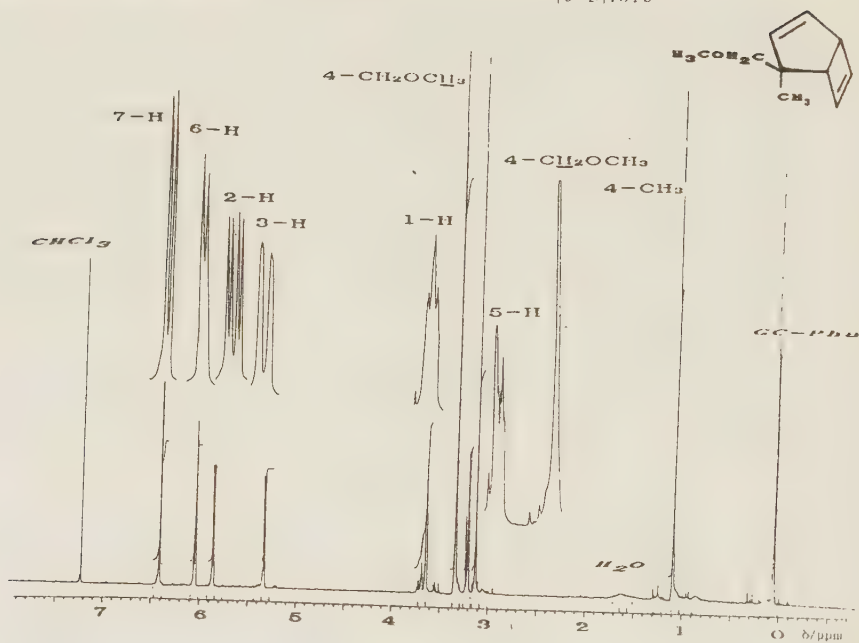


Abb. 29a: ^2H -NMR-Spektrum (61.4 MHz, CCl_4 , CDCl_3) von [6-D]131a



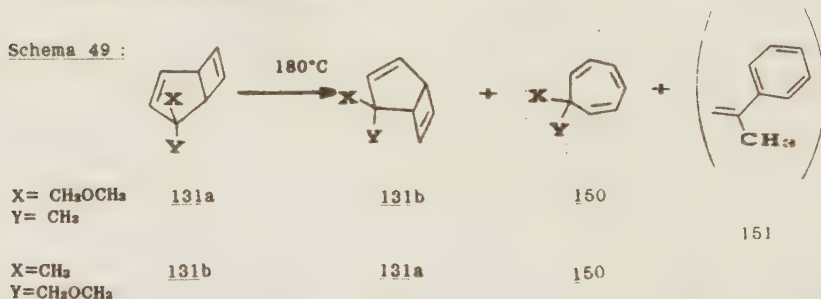
Abb. 29b: ^2H -NMR-Spektrum (61.4 MHz, CCl_4 , CDCl_3) von [6-D]131b



3.3 Thermisches Verhalten der 4-Methyl-4-Methoxymethyl-bicyclo[3.2.0]-hepta-2.6-diene 131a und 131b sowie [6-D]-131a und [6-D]-131b

Wir haben zunächst das thermische Verhalten der Bicyclo[3.2.0]heptadiene 131a und 131b in Lösung untersucht. Dazu wurden jeweils ca.5 prozentige Deuterobenzollösungen von 131a und 131b im abgeschmolzenen NMR-Rohr bei 180°C thermolysiert. Die Reaktion wurde ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt, die Produkte konnten gaschromatographisch isoliert und anhand ihrer ¹H-NMR-Daten identifiziert werden.

Schema 49 :



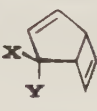
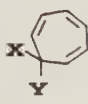
Schließt man Protonen-aktive Substanzen durch Desaktivieren der NMR-Röhrchen mit Triethylamin oder Hexamethyldisilazan weitgehend von der Reaktion aus, findet sich als Thermolyseprodukt neben 7-Methyl-7-methylmethoxy-cycloheptatrien⁹²⁾ 150 das Epimere Bicycloheptadien - je nach Umsatz - in Mengen* bis zu 10%. Unterläßt man eine sorgfältige Desaktivierung der NMR-Röhrchen, so erfolgt bei der Thermolyse die Bildung von 150 und α -Methylstyrol⁹³⁾ 151 (im Verhältnis 67 : 33).

Die Gasphasen-Thermolyse der Bicycloheptadiene 131a und 131b im Strömungssystem zeigte ein ganz ähnliches Ergebnis. Die Verbindungen wurden dazu im Vakuum durch ein auf Temperaturen von 380-800°C erhitztes, entsäuertes Quarzrohr geleitet und die Produktzusammensetzung anschließend

*Das Produkt der Epimerisierung wird nur in geringem Umfang gebildet und ist in der Thermolysemischung nur schwer ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisbar. Die Analyse der Produktzusammensetzung erfolgte daher zweckmäßigerweise gaschromatographisch.

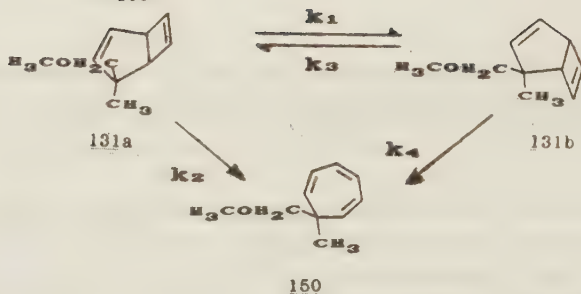
gaschromatographisch bestimmt. Die Tabelle 35 zeigt anhand repräsentativer Beispiele die Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von Temperatur und Kontaktzeit.

Tab. 35 : Produktzusammensetzung bei der thermischen Umlagerung von 131b im Strömungssystem

T [°C]	P [mm]				Andere* [%]
		131a [%]	131b [%]	150 [%]	
380	1	89.3	1.6	9.1	--
380	6	85.1	2.5	12.4	--
400	2	79.5	2.9	17.6	--
410	5	48.9	5.8	45.4	--
420	5	37.9	6.0	56.1	--
430	1.5	24.1	5.1	70.8	--
450	1	18.5	4.6	76.9	--
500	0.4	5.3	0.9	85.1	8.7
500	0.25	8.6	1.2	89.6	0.6
800	0.2	2.7	1.0	26.7	69.6

* nicht identifizierte Produkte

Zusätzlich haben wir zur Bestimmung der Kinetik sowie des sekundären kinetischen Isotopeneffektes der Reaktion Proben der deuterierten und deuteriumfreien Epimeren in Deuterobenzol (als 1 proz. Lösung in desaktivierten Schmelzpunktröhrchen) bei Temperaturen von 179.3°C und 208.7°C thermolysiert. Die zeitliche Abnahme von 131a bzw. [6D]-131a und 131b bzw. [6D]-131b wurde dabei gegen o-Xylol als internem Standard verfolgt. Zur kinetischen Auswertung legten wir einen Reaktionsverlauf nach Schema 50 zugrunde.



Schema 50 :

Bei geringem Umsatz können zunächst für k_1 und k_2 sowie für k_3 und k_4 angenäherte Werte bestimmt werden :

$$k_1 + k_2 \approx 1/t \ln ([131a]_0 / [131a]_t) ; \quad k_1/k_2 \approx [131b]_t / [150]_t$$

$$\text{bzw. } k_3 + k_4 \approx 1/t \ln ([131b]_0 / [131b]_t) ; \quad k_1/k_2 \approx [131a]_t / [150]_t$$

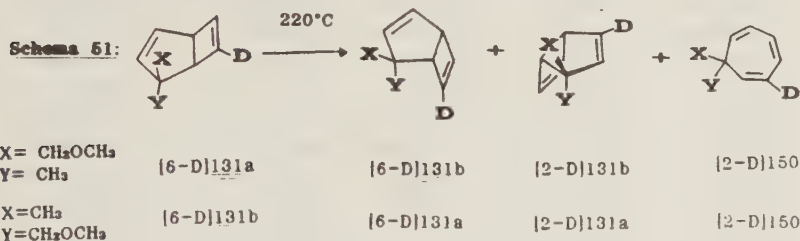
In einem modifizierten Simplex-Optimierungsverfahren*, das eine Simulation des Reaktionsverlaufs ausgehend von beiden Diastereomeren 131a und 131b erlaubt, wurden die angenäherten k -Werte so lange variiert, bis eine befriedigende Anpassung der experimentellen und berechneten Konzentration / Zeit-Werte erreicht war (s.exp. Teil, Tab.53-55). Die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sowie die daraus erhältlichen Werte der kinetischen Isotopeneffekte zeigt die Tabelle 36.

Tabelle 36 : Geschwindigkeitskonstanten und Deuterium-Isotopeneffekt der thermischen Umlagerung von 131a bzw. [6D]-131a und 131b bzw. [6D]-131b nach der Auswertung entsprechend Schema 50

T [°C]		k_1 [s ⁻¹ ·10 ⁻³]	k_2 [s ⁻¹ ·10 ⁻³]	k_3 [s ⁻¹ ·10 ⁻³]	k_4 [s ⁻¹ ·10 ⁻³]
179.3	131a,b	0.6583	1.913	0.4856	1.962
208.7		7.910	23.75	5.905	24.44
179.3	[6D]-131a,b	0.5845	1.685	0.4346	1.696
T [°C]		k_1^H/k_1^D	k_2^H/k_2^D	k_3^H/k_3^D	k_4^H/k_4^D
179.3		1.126	1.135	1.117	1.157

*Für die Überlassung des zur Optimierung benutzten Rechenprogramms SIMRECH danken wir Herrn Prof.Dr.W.R.Roth, für die notwendige Modifizierung des Programms Herrn Dr.R.Drewes.

Um eine gleichzeitig mit der Epimerisierung verlaufende [3.3]-Umlagerung der Bicycloheptadiene 131a und 131b nachzuweisen, erfolgte die Thermolyse der Deuterium-markierten Verbindungen [6-D]131a und [6-D]131b in desaktivierten ^1H -NMR-Röhrchen. Bei 220°C wurden Proben der Verbindungen bis zu einem ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgten Umsatz von etwa 50% umgelagert, dann gaschromatographisch analysiert und das Produktgemisch einer präparativen gaschromatographischen Trennung unterzogen. Die Analyse von Gehalt und Position des eingebauten Deuteriums im reisolierten Edukt sowie in den Umlagerungsprodukten erfolgte danach ^1H -NMR bzw. ^2H -NMR-spektroskopisch. (Abb.30-32; Tab.37,38)



Wie die ^1H - und ^2H -NMR-Analyse (Tab.37) des reisolierten Eduktes [6-D]-131a (55% Umsatz) zeigt, ist im Rahmen der Meßgenauigkeit Gehalt und Position des Deuteriums in dieser Verbindung nach der Thermolyse unverändert.

Aus den im Vergleich zu den Edukten unterschiedlichen relativen Signalintensitäten von 2-H und 6-H sowie aus der veränderten Spinmultiplizität der 3-H und 7-H Signale in den ^1H -NMR-Spektren der Epimerisierungsprodukte [2,6-D]131b bzw. [2,6-D]131a (Abb.30u.31) und den im ^2H -NMR-Spektrum (Abb.33) zusätzlich auftretenden Absorptionen wird deutlich, daß im Verlauf der Umlagerung ein Austausch des Deuteriums zwischen 6-C und 2-C stattgefunden hat. Gleichzeitig zeigt die Analyse, daß die Epimerisierung zum geringeren Teil auch ohne D-Verschiebung stattfindet. Das Regioisomenverhältnis von [2-D]131 und [6-D]131 läßt sich jeweils nach :

$$I_{6D}/I_{2D} = (1-I_{6H})/(1-I_{2H}) = [[6-D]131] / [[2-D]131] \quad (1)$$

$$[[6-D]131] + [[2-D]131] = 1 \quad (2)$$

aus den normierten relativen Signalintensitäten I_H ermitteln (Tab.38).

Tab. 37 : ^1H -NMR-spektroskopische Daten (400 MHz, CDCl_3) von [6-D]-131a vor und nach der Thermolyse im Vergleich.



Protonen	δ [ppm]	rel. Signal Intensität ^{a)}		
		<u>131a</u>	[6-D]- <u>131a</u> ^{b)}	[6-D]- <u>131a</u> ^{c)}
4 - CH_3	1.02	2.98 (s)	3.12 (s)	3.05 (s)
4 - CH_2OCH_3	3.20, 3.30	2.11 (AB)	2.15 (AB)	2.10 (AB)
4 - CH_2OCH_3	3.32	2.94 (s)	3.30 (s)	3.09 (s)
5 - H	3.05	0.98 (m)	1.03 (q)	1.02 (q)
1 - H	3.68	0.98 (t)	1.01 (t)	1.00 (t)
3 - H	5.38	1.00 (dd)	1.00 (dd)	1.00 (dd)
2 - H	5.80	0.99 (dd)	1.00 (dd)	1.02 (dd)
6 - H	6.05	0.97 (d)	0.063 (d)	0.069 (d)
7 - H	6.39	1.01 (d)	0.91 (s)	0.91 (s)

a) bezogen auf das Signal von 3-H

b) Edukt vor der Thermolyse

c) reisollierte Verbindung [6-D]-131a

Tab. 38 : ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) bzw. ^2H -NMR (61.4 MHz, CCl_4)-spektroskopische Daten der Umlagerungsprodukte [2,6-D]-131a und [2,6-D]-131b



Protonen	rel. Signal Intensität ^{a)}		
	[2,6-D]- <u>131b</u> ^1H -NMR	[2,6-D]- <u>131a</u> ^1H -NMR	^2H -NMR
4 - CH_3	3.21 (s)	3.18 (s)	-
4 - CH_2OCH_3	2.12 (AB)	1.99 (AB)	-
4 - CH_2OCH_3	3.45 (s)	3.10 (s)	-
5 - H	1.07 (m)	1.03 (m)	-
1 - H	1.02 (d)	0.93 (d)	0.09 (s)
3 - H	1.00 (s)	1.00 (s)	-
2 - H	0.34 (dd)	0.37 (dd)	0.68 (s)
6 - H	0.74 (d)	0.75 (d)	0.32 (s)
7 - H	0.93 (d+s)	0.97 (d+s)	0.02 (s)

a) bezogen auf das Signal von 3-H

b) bezogen auf die Summe der Signale von 2-D und 6-D

Abb. 30: ^1H -NMR-Spektrum von [2,6-D]-131b (400 MHz, CDCl_3)

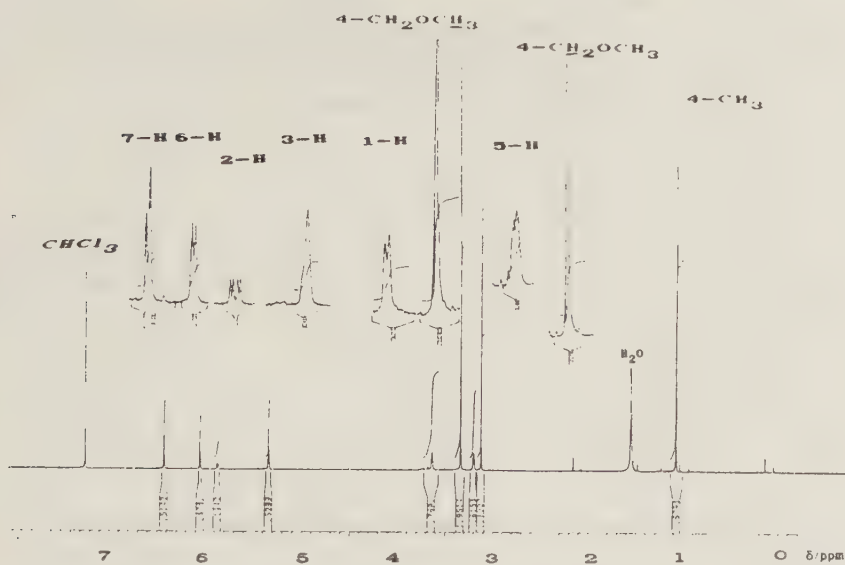


Abb. 31: ^1H -NMR-Spektrum von [2,6-D]-131a (400 MHz, CDCl_3)

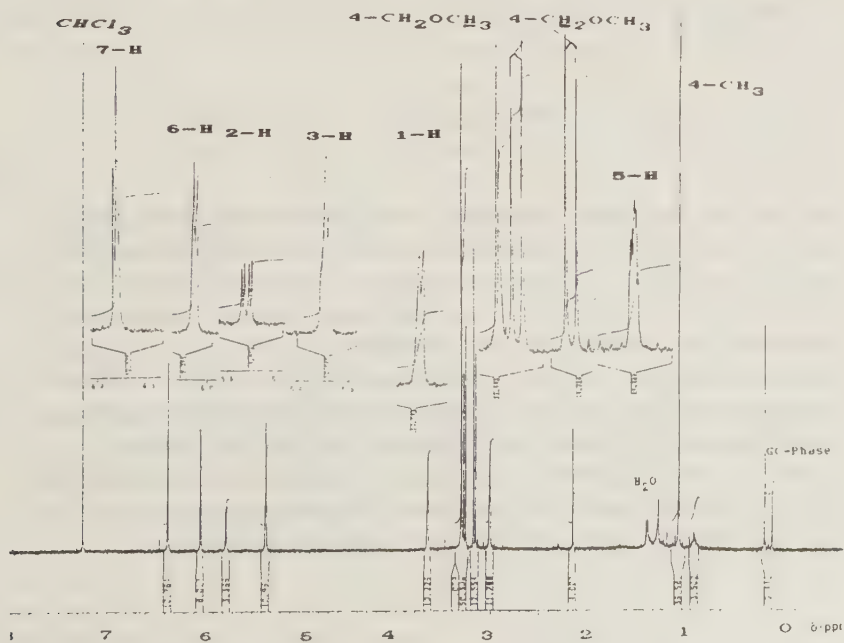
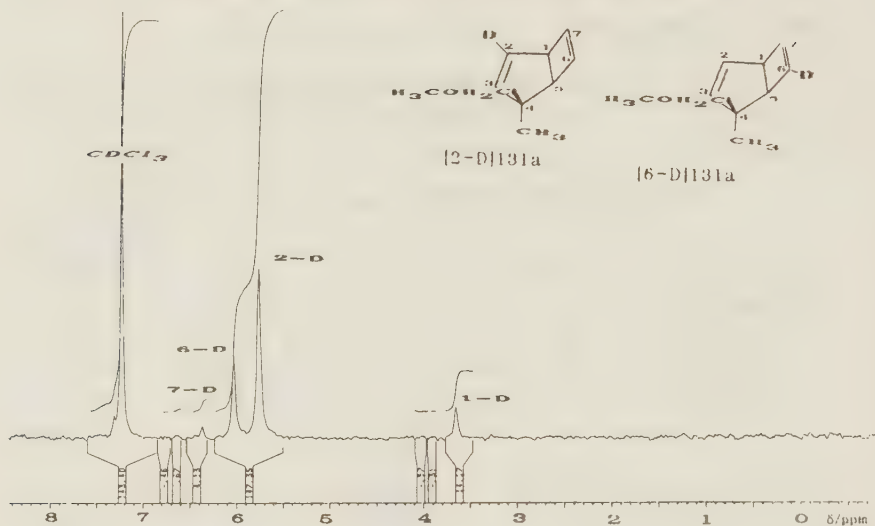


Abb. 32: ^2H -NMR-Spektrum von [2,6-D]-131a (61.4 MHz, CCl_4 , CDCl_3)



Tab. 39 :

Regioisomerenverhältnis bei der Thermolyse von [6-D]-131a bzw. [6-D]-131b

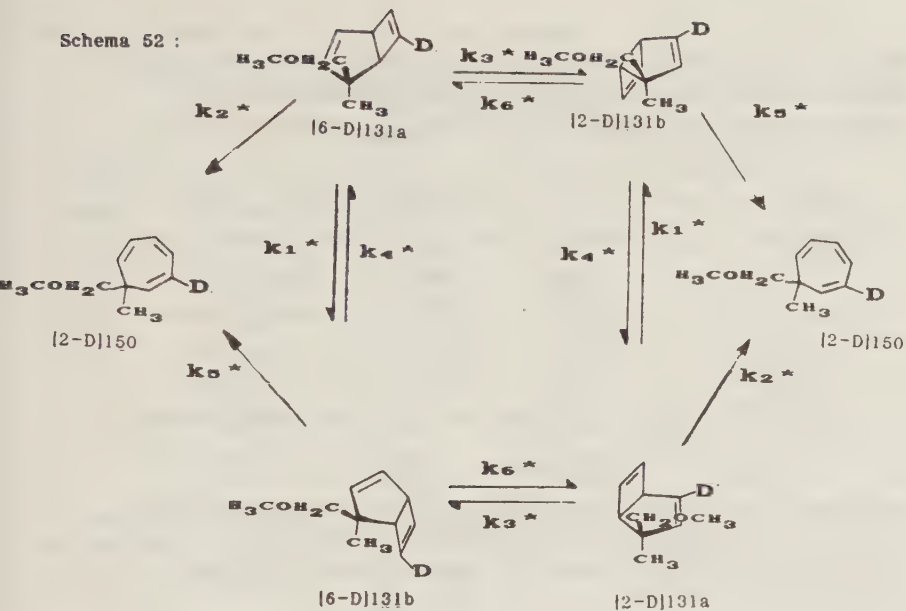
Edukt	[2-D]-131a : [6-D]-131a	[2-D]-131b : [6-D]-131b
[6-D]-131a		71.7 : 28.3
[6-D]-131b a)	71.6 : 28.4	
b)	68.4 : 31.6	

a) ^1H -NMR

b) ^2H -NMR

Ein Wert für den Anteil der Epimerisierung ohne D-Verschiebung an der Reaktion kann aus dem Regioisomerenverhältnis nicht unmittelbar abgeleitet werden. Die in den Ausgangsverbindungen ^1H -NMR-spektroskopisch nicht nachweisbaren Verunreinigungen mit dem jeweils anderen Diastereomeren verfälschen das Ergebnis, da das Epimerisierungsprodukt nur in geringem Ausmaß gebildet wird und die Verunreinigungen im Verlauf der Isolierung angereichert werden. Wir haben daher unter Verwendung der vorliegenden Konzentrations-Zeit Werte eine kinetische Analyse der Reaktion nach Schema 50 sowie dem erweiterten Schema 52 durchgeführt. (Tab.40, Tab.56-58 exp. Teil) Mit Hilfe der daraus erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten kann dann die Beteiligung der konkurrierenden Prozesse bestimmt werden.

Schema 52 :



Tab. 40a : Konzentration-Zeit-Werte der NMR-Thermolyse von [6-D]-131a und [6-D]-131b

t		[6-D]131a	[6-D]131b	[2-D]131b	[2-D]131a	[2-D]150
[s]		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
0		98.3	1.7	-	-	-
2100	exp: ^{a)}	45.7	2.5	6.6	<0.5	45.2
	ber:	45.6	2.4	6.5	0.24	45.1
0		3.1	96.9	-	-	-
1200	exp: ^{a)}	2.0	68.8	<0.5	5.1	24.2
1200	exp: ^{b)}	2.2	68.8	<0.5	4.9	24.2
	ber:	2.4	68.6	0.21	4.8	25.0

Regioisomerenverhältnis [6-D]131 : [2-D]131 aus dem ^{a)} ¹H-NMR, ^{b)} ²H-NMR

Tab. 40b : Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Umlagerung von [6D]131a und [6D]131b nach der Auswertung gemäß Schema 50 und 52.

	k_1^* [s ⁻¹ ·10 ⁻³]	k_2^* [s ⁻¹ ·10 ⁻³]	k_3^* [s ⁻¹ ·10 ⁻³]	k_4^* [s ⁻¹ ·10 ⁻³]	k_5^* [s ⁻¹ ·10 ⁻³]	k_6^* [s ⁻¹ ·10 ⁻³]
a)	1.40	29.3	6.27	0.63 · 10 ⁻⁶	22.6	6.35
b)	1.39	29.3	6.28	0.50	22.4	6.17

	$k_1 = k_1^* + k_3^*$ [s ⁻¹ ·10 ⁻³]	$k_2 = k_2^*$ [s ⁻¹ ·10 ⁻³]	$k_3 = k_4^* + k_6^*$ [s ⁻¹ ·10 ⁻³]	$k_4 = k_5^*$ [s ⁻¹ ·10 ⁻³]
c)	7.67	29.3	6.35	22.6
d)	7.67	29.3	6.67	22.4
e)	7.85	29.3	6.44	22.7

a) Auswertung nach Schema 52 mit frei variierten Geschw.konst.

b) Auswertung nach Schema 52 mit $k_4^* = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

c) Auswertung nach Sch. 52 entspr. a) ; d) Auswertung nach Sch.52 entspr. b)

e) Auswertung nach Schema 50

Aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_3^* und k_1^* bzw. k_6^* und k_4^* sollte sich nun der Anteil der beiden Reaktionswege bestimmen lassen (Schema 52). Man erhält im Mittel einen Anteil von $(88 \pm 5) \%$ für die Epimerisierung mit D-Verschiebung und $(13 \pm 5) \%$ für die Epimerisierung ohne D-Verschiebung. Diese Werte sind jedoch sicherlich noch vorläufiger Natur, da die Analyse -wie bereits erwähnt- in starkem Maße abhängig von der genauen Bestimmung des Anteils an verunreinigendem Diastereomeren im Ausgangsprodukt ist. Zur genaueren Bestimmung müßte daher die Thermolyse mit den reinen Diastereomeren erfolgen. In diesem Fall wäre der Anteil der Reaktionswege direkt aus dem Regioisomerenverhältnis ableitbar.

Die Thermolyse der diastereomeren Bicycloheptadiene [6-D]-131a und [6-D]-131b führte erwartungsgemäß zum gleichen Cycloheptatrien [2-D]-150. Aus den relativen Signalintensitäten (Tab. 34) der Signalgruppen von 1-,6-H, 2-,5-H und 3-,4-H sowie aus der Multiplizität dieser Signale im ¹H- und ²H-NMR-Spektrum folgt für dieses Molekül zwingend die Struktur eines 2-Deutero-7-methyl-7-methoxymethyl-cycloheptatriens. Im ¹H-NMR-Spektrum (Abb.33) ist einerseits das Signal von 3-H und 4-H durch Wegfall der Kopplung mit 2-H vereinfacht, andererseits erscheint die 1-H Absorption deutlich unterschiedlich zum 2-H Signal als Singulett.

Tab.41 : ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) bzw. ^2H -NMR (61.4 MHz, CDCl_3)-spek-
troskopische Daten von 150 und [2-D]-150

Protonen	δ [ppm]	rel. Signal Intensität ^{a)}		
		150	[2-D]-150	
		^1H -NMR	^1H -NMR	^2H -NMR ^{b)}
7- CH_3	0.95	3.00 (s)	3.02 (s)	-
7- CH_2OCH_3	3.22	2.03 (s)	2.03 (s)	-
7- CH_2OCH_3	3.33	3.08 (s)	3.12 (s)	-
1-, 6-H	5.22	2.00 (dt)	2.00 (dt+s)	-
2-, 5-H	6.15	1.96 (m)	1.08 (m)	1.0 (s)
3-, 4-H	6.45	1.96 (dd)	1.95 (d)	0.17 (s)

a) bezogen auf das Signal von 1-, 6-H b) bezogen auf das Signal von 2-D.

Abb.33a: ^1H -NMR-Spektren
(400 MHz, CDCl_3) von 150 und
[2-D]-150 im Vergleich

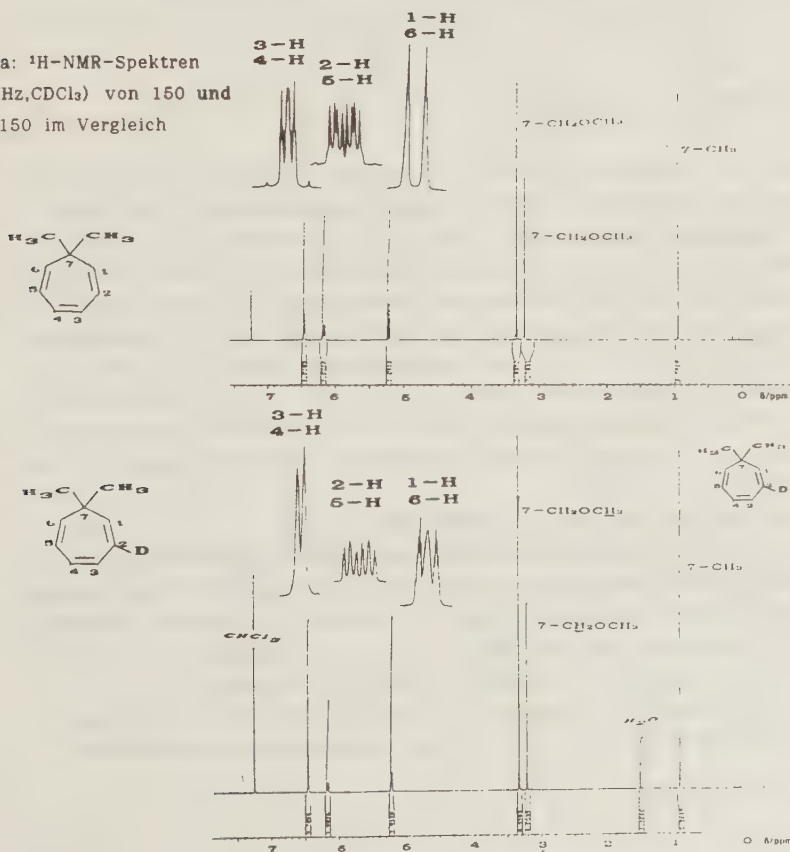
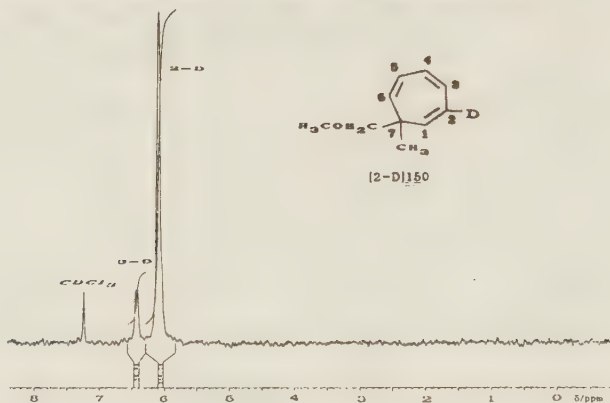


Abb.33b: ^2H -NMR-Spektrum von [2-D]-150 (61.4 MHz, CCl_4 , CDCl_3)



3.4 Diskussion der Ergebnisse

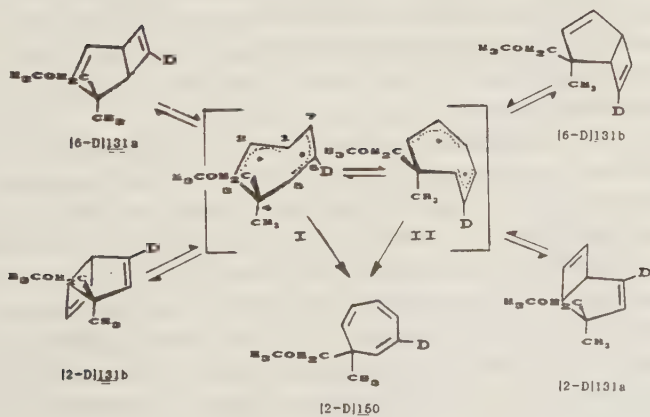
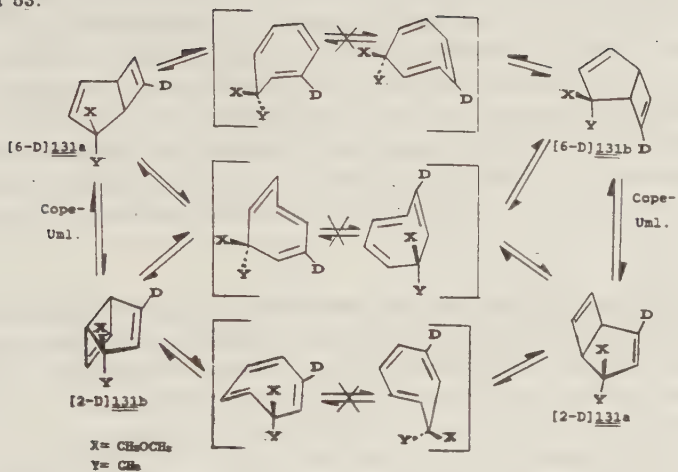
Die im vorangehenden Kapitel vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß die degenerierte Bicyclo[3.2.0]hepta-2.5-dien-Umlagerung auch in den Methylmethoxymethyl-Derivaten 131a und 131b mit der Bildung des Cycloheptatriens konkurriert. Die Diastereomerisierung von [6-D]-131a und [6-D]-131b verläuft jedoch nicht regiospezifisch. Bei der Thermolyse dieser Verbindungen erhält man ein Gemisch der regioisomeren Bicyclo[3.2.0]heptadiene [2-D]-131b und [6-D]-131b bzw. [2-D]-131a und [6-D]-131a mit dem 2-D-Isomeren als Hauptprodukt (Tab.39). Eine Cope-Umlagerung als Erklärung des Reaktionsverlaufs scheidet daher aus. In diesem Fall hätte man ausschließlich das jeweilige [2-D]-Diastereomere als Reaktionsprodukt der Epimerisierung erwartet.

Als alternative Möglichkeiten bleiben daher:

a) Die konrotatorische Ringöffnung zum cis,trans,cis-Cycloheptatrien, der von einer konrotatorischen Recyclisierung zum 2-D-Regioisomeren gefolgt wird und zum selben stereochemischen Ergebnis wie die oben diskutierte Cope-Umlagerung führt. Es sollte also auch in diesem Fall aus [6-D]131a nur [2-D]131b bzw. aus [6-D]131b nur [2-D]131a entstehen.

Für die Bildung von [6-D]131b aus [6-D]131a bzw. von [6-D]131a aus [6-D]131b müßte auf der Stufe des cis,trans,cis-Cycloheptatriens eine Ring-

Schema 53:



inversion stattfinden. Wie man bereits mit Hilfe von optisch aktivem trans-Cycloocten festgestellt hat, ist bereits im einfach ungesättigten Achtring eine derartige Ringinversion mit einer für einen konformativen Prozeß recht hohen Aktivierungsenergie ($E_A(\text{Racem.}) = 34.7 \text{ kcal/mol}^{94})$ verbunden. In cis,trans,cis-Cycloheptatrien sollte diese Barriere noch wesentlich höher liegen, sodaß ein solcher Prozeß hier sicherlich nicht mit der trans- $\rightarrow$ cis-Doppelbindungsisomerisierung und dem Ringschluß zum Cyclobuten konkurrenzfähig ist. Die gleichen Argumente gelten auch für das trans,cis,cis-Cycloheptatrien, das für die Epimerisierung $[6\text{-D}]\underline{131a} \rightarrow [2\text{-D}]\underline{131b}$ bzw. $[6\text{-D}]\underline{131b} \rightarrow [2\text{-D}]\underline{131a}$ ebenfalls als Zwischenstufe in Betracht kommt.

b) Die disrotatorische Cyclobuten-Ringöffnung zu dem nicht planaren Bisallyl-Diradikal I aus $[6\text{-D}]\underline{131a}$ bzw. II aus $[6\text{-D}]\underline{131b}$, welches zum einen die Möglichkeit hat, ohne Verlust der stereochemischen Integrität an C-4 durch Ringschluß zwischen C-3 und C-7 zum $[2\text{-D}]$ -Epimeren $[2\text{-D}]\underline{131b}$ bzw. $[2\text{-D}]\underline{131a}$ zu gelangen. Zum anderen besteht jedoch die Möglichkeit der Umwandlung des Biradikals in die Konformation II bzw. I, aus der dann auch die Bildung des $[6\text{-D}]$ -Epimeren $[6\text{-D}]\underline{131b}$ bzw. $[6\text{-D}]\underline{131a}$ verständlich wird. Aus dem Ergebnis, daß das jeweilige, nach der Thermolyse zurückgewonnene Edukt $[6\text{-D}]\underline{131b}$ bzw. $[6\text{-D}]\underline{131a}$ nicht das entsprechende 2-Deuterioisomere enthält, kann man schließen, daß der Ringschluß zwischen C⁴ und C⁵ rascher als der zwischen C³ und C⁷ erfolgt und damit das Diradikal I bzw. II nicht vollständig symmetrisch bezüglich der Atome C⁴ und C⁵ sowie C³ und C⁷ ist. Die konsequente Weiterführung der disrotatorischen Ringöffnung im Diradikal I bzw. II führt dann zu dem als Hauptprodukt beobachteten all-cis-Cycloheptatrien.

Die hier beobachteten Ergebnisse geben Einblick in den Verlauf einer erzwungenen disrotatorischen Cyclobuten-Ringöffnung. Anders als man es für einen electrocyclic Prozeß erwartet hätte, bei dem lediglich eine σ - und eine π -Bindung umgewandelt werden, scheint dieses System einem Orbitalsymmetrie-verbotenen konzertierten Prozeß mit antiaromatischem Übergangszustand auszuweichen und eine Diradikal-Zwischenstufe zu bilden, die einerseits eine Reaktionsverzweigung erlaubt, andererseits aber - ähnlich wie viele andere postulierte Diradikal-Zwischenstufen^{93a)} - zu kurzlebig ist, als das sie eine vollständige konformative Aquilibration erfährt.

Vergleicht man die Geschwindigkeiten der Bicyclo[3.2.0]hepten(BCH)-> Bicyclo[3.2.0]hepten-Umlagerung und der Bicyclo[3.2.0]hepten-> Cycloheptatrien(HT)-Umlagerung in 131 mit denen anderer Bicyclo[3.2.0]heptadiene (Tab.42), so wird deutlich, daß diese nur unerheblich von den für das Stammsystem bestimmten abweichen.

Unklar bleibt der Unterschied zu den 4,4-Dimethylsubstituierten Systemen, bei denen die BCH->BCH-Umlagerung einen wesentlich größeren Anteil ausmacht. Die sterischen Argumente der Autoren⁵⁷⁾ zur Erklärung dieser Beobachtung sollten gleichermaßen für unsere Systeme gelten und sind daher in Frage zu stellen.

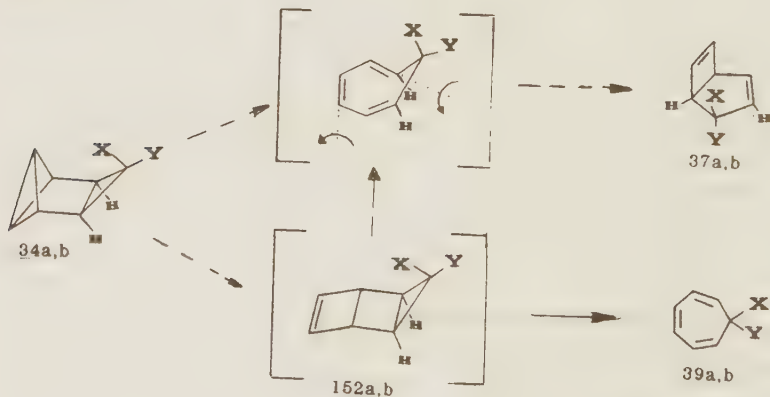
Tab.42: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten von BCH->BCH-Umlagerung und Cycloheptatrienbildung bei verschiedenen Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dienen.

Substrat	$k_{\text{BCH} \rightarrow \text{HT}} (\times 10^5 \text{ s})$	$k_{\text{BCH} \rightarrow \text{BCH}} (\times 10^5 \text{ s})$	T (°C) Lit.
	3,3	0,6	180.2 57)
	4.4	3.6	180.2 57)
	6.0	1.3	180.2 57)
	1.69	0.58	179.3 d.Arb.
	1.70	0.44	179.3 d.Arb.

4. Versuche zur Darstellung von 3,3-disubstituierten Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]hept-6-enen,

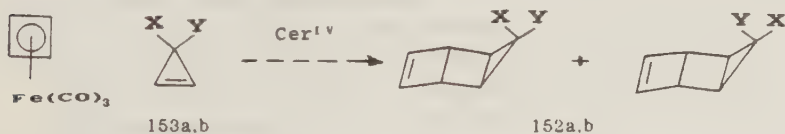
Bei der Thermolyse der tetracyclischen Verbindungen 34a und 34b oberhalb 200°C findet man neben dem entsprechenden Cycloheptatrien 37 hauptsächlich eines der diastereomeren Bicyclo[3.2.0]hepta-2.6-diene 37a bzw. 37b¹⁹⁾. Zur Deutung der beobachteten Stereospezifität der Umlagerung wurde eine Reihe von konzertierten Prozessen über ein intermediäres cis, cis,trans-Cycloheptatrien vorgeschlagen. Die sehr ähnliche Reaktivität von 34 und Dihydrobenzvalen legt nahe, daß der Cyclopropanring am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion nicht beteiligt ist. Dies, sowie die ähnliche Produktzusammensetzung bei der Thermolyse valenzisomerer Tetracyclo[4.1.0.0.2⁴.0^{3,5}]heptan- und anti-Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]hept-6-en-Derivate (s. Abschn. 2.6) deuten auf eine - oder mehrere - gemeinsame Zwischenstufen dieser Reaktionen.

Schema 53 :



In diesem Zusammenhang ist die Stereochemie der anti-Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]hept-6-en 152 → Bicyclo[3.2.0]hepta-2.6-dien 37-Umwandlung von Bedeutung. Um das stereochemische Schicksal des Cyclopropankohlenstoffs (3-C bzw. 7-C) während der Umlagerung verfolgen zu können, war es daher von Interesse, die Synthese und das thermische Verhalten von geeignet substituierten Tricycloheptenen des Typs 152 zu untersuchen.

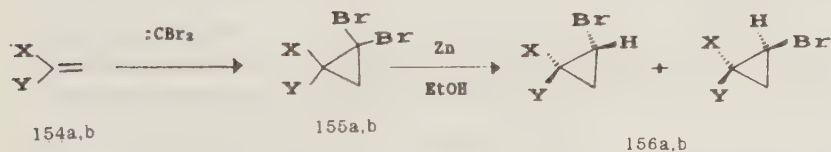
Zur Darstellung geeigneter Verbindungen vom Typ 152 bot sich als einfacher Weg die Diels-Alder-Reaktion des entsprechenden Cyclopropens 153 an Cyclobutadien, ein Verfahren, das bereits bei der Synthese der Stammverbindung erfolgreich angewendet wurde⁹⁶⁾.



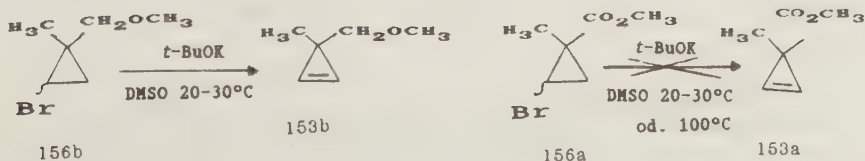
a: X=CH₃ Y=COOCH₃ b: X= CH₂OCH₃ Y= CH₃

Während das unsubstituierte Cyclopropen leicht zugänglich ist⁹⁷⁾ sind disubstituierte Cyclopropene vom Typ 153 bisher nicht beschrieben. Einen Zugang zu diesen Verbindungen erhofften wir uns über die entsprechenden Bromcyclopropane 155 auf dem in Schema 55 angegebenen Reaktionsweg⁹⁸⁾.

Schema 55 :



a: X=CH₃ Y=COOCH₃ b: X= CH₂OCH₃ Y= CH₃



In Ausbeuten von 65 bzw. 72% können Methallylester 154 a bzw. Methallylmethylether 154 b* mittels Phasentransfer-katalysierter Dibromcarben-addition¹⁰¹⁾ in die entsprechenden Dibromcyclopropane 155 überführt werden. Die anschließende Umsetzung mit Zn in Ethanol¹⁰²⁾ liefert die Monobromcyclopropane 156 in 64 bzw. 63% Ausbeute. Dabei fallen die Verbindungen als Gemisch von Diastereomeren (Z und E) an, die zur Darstellung des Cyclopropens nicht getrennt wurden. Die Abspaltung von HBr gelang im Fall des Ethers 156 b mit t-BuOK in DMSO¹⁰³⁾ bei 25-35°C mit 72 % Ausbeute. Der Cyclopropanester 156 a ließ sich jedoch unter diesen Bedingungen nicht in das entsprechende Cyclopropen überführen. Versuche, durch Zutropfen einer Lösung des Esters 156 a zu einer 100° C heißen Lösung von t-BuOK in DMSO eine Eliminierung zu erreichen, waren nicht erfolgreich. In dem gleichzeitig unter reduziertem Druck aufgefangenen Reaktionsprodukt konnte nur das Ausgangsmaterial nachgewiesen werden. Auch die ¹H-NMR-spektroskopische Analyse der aufgearbeiteten Reaktionslösung ließ keinerlei olefinische Produkte erkennen.

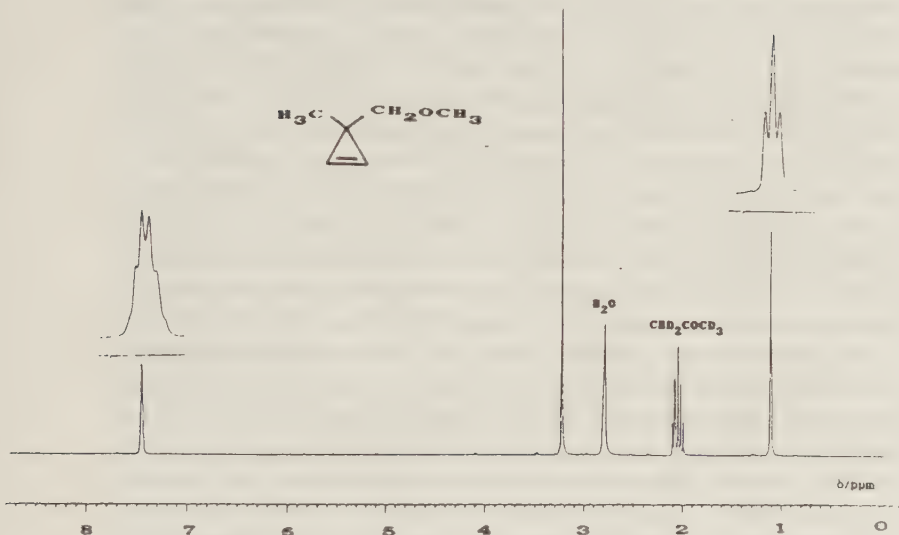
Das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 35) des bei der Eliminierung von 156 b erhaltenen Produktes ist von sehr einfacher Struktur. Man findet drei Signale im Verhältnis 2 : 5 : 3, deren Lage und Multiplizität mit der Struktur eines Cyclopropens 153b übereinstimmt (Tab.43).

Tabelle 43.: ¹H-NMR-spektroskopische Eigenschaften (Aceton-d₆) von 153b

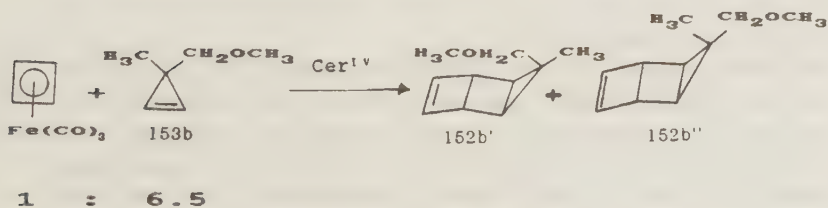
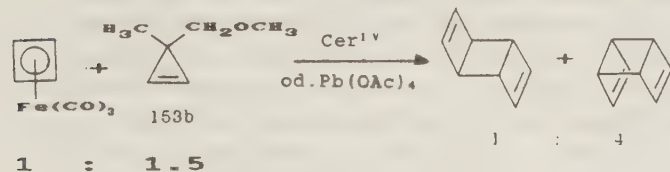
	δ / ppm	Signalform	Zuordnung, Kopplungen
	1.11	t, 3 H	3-CH ₃
	3.22	s, 5 H	3-CH ₂ OCH ₃
	7.45	q, 2 H	1-H, 2-H

* Methallylmethylether stellten wir in Abwandlung der Literaturvorschrift⁹⁹⁾ aus Methallyliodid her, das durch Finkelstein-Reaktion aus dem Chlorid zugänglich ist¹⁰⁰⁾. Dabei konnte die Ausbeute von 30% auf 45% erhöht werden.

Abb.35: ^1H -NMR-Spektrum von 153b (80 MHz, Aceton- d_6)



Nach einer Vorschrift von Grimme¹⁰⁴⁾ wurde durch Oxydation von Cyclobutadien-Eisentricarbonyl¹⁰⁵⁾ mit Ammoniumcer(IV)nitrat in 95% wässrigem Aceton Cyclobutadien in Gegenwart des Cyclopropens 153b generiert. Als Reaktionsprodukte konnten unter diesen Reaktionsbedingungen jedoch nur die bekannten Dimeren des Cyclobutadiens¹⁰⁶⁾ isoliert werden.



Offensichtlich ist die Geschwindigkeit der Addition des Cyclopropens an das intermediäre Cyclobutadien so gering, daß diese mit der Dimerisierung nicht konkurrieren kann. Legt man das Cyclopropen gelöst in einer Mischung von Pyridin und Blei(IV)acetat¹⁰⁷⁾ vor und tropft eine Lösung des Cyclobutadien-Eisenkomplexes über einen Zeitraum von ca. 3 h zu, so erfolgt die Generierung des Cyclobutadiens - erkennbar an der CO-Entwicklung bei der Reaktion - kontrollierbarer als bei der ersten Methode. Nach der Aufarbeitung fanden sich auch hier als Hauptprodukte die Cyclobutadien-Dimeren - andere olefinische Produkte wurden laut ¹H-NMR-Analyse nicht gebildet. Bei einem weiteren Versuch erzeugten wir das Cyclobutadien in einem 6,5-fachen Überschuß an Cyclopropen. Das Reaktionsprodukt zeigte im ¹H-NMR-Spektrum neben den Signalen der Ausgangsverbindung und der Dimeren weitere Absorptionen im Cyclobuten-Bereich. Bei der gaschromatographischen Aufarbeitung konnten drei Fraktionen erhalten werden. Die erste Fraktion wurde nicht weiter untersucht, da im ¹H-NMR-Spektrum keine olefinischen Signale auftraten. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung der beiden folgenden Fraktionen legte nahe, den jeweiligen Hauptprodukten die Struktur der diastereomeren anti-Tricycloheptene 152b' und 152b'' zuzuordnen (Abb.36, 37 ; Tab. 44). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt neben den Methyl- und Methoxymethyl-Signalen drei weitere Absorptionen, deren Lage vergleichbar und deren Aufspaltungsmuster identisch mit dem des Dimethylderivates 52 ist (siehe Abschn. 2.3).

Ein weiteres Produkt 157 (ca. 5 mg) kann aus der Reaktionslösung durch Kurzweg-Destillation gewonnen werden. Dieses ist unter den Bedingungen der präparativen und analytischen Gaschromatographie nicht stabil. Eine Strukturzuordnung konnte bisher nicht getroffen werden. Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung (siehe exp.Teil) zeigt neben den üblichen Methyl- und Methoxy-methylsignalen sechs weitere Signalgruppen gleicher Intensität, deren Lage und Multiplizität mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auf ein Bicyclobutanderivat deutet. Da die erhaltene Substanzmenge gering und die Verbindung instabil war, konnte eine weitere spektroskopische Charakterisierung nicht durchgeführt werden.

Als zusätzliches Indiz für die getroffene Strukturzuordnung von 152b' und 152b'' kann die Tatsache gewertet werden, daß sich durch Retentionszeitenvergleich mit auf unabhängigem Wege dargestelltem Material als Hauptprodukt der Thermolyse dieser Verbindungen (180°C, Benzol-d₆, in desakt. Schmp.-Röhrchen) 7-Methyl-7-methoxymethyl-cycloheptatrien 150 nachweisen läßt.

Tabelle 44: Vergleich der ^1H -NMR-Daten von 152b^{a)}, 152b''^{a)} und 52^{b)}

Protonen δ / ppm	 152b''	 152b'	 52
3 - CH_3	1.22	1.07	0.89, 1.1
3 - CH_2OCH_3	3.07	3.55	--
3 - CH_2OCH_3	3.33	3.40	--
2 -, 4 - H	1.75	1.78	1.60
1 -, 5 - H	2.90	2.98	2.85
6 -, 7 - H	6.38	6.38	6.34

a) in CDCl_3 b) in Benzol-d_6

Zur Analyse der Stereochemie der Umlagerung von 152 reichen die auf dem beschriebenen Weg erhaltenen geringen Substanzmengen nicht aus. Mit Blick auf die Erfahrungen bei der Addition von 2-Diazopropan an Dewarbenzol (s.S.13) sollte eine analoge Umsetzung mit 2-Methoxymethyl-2-diazopropan und anschließende photochemische N_2 -Eliminierung eine attraktivere Synthesemöglichkeit von 152 bieten. Im Rahmen der Arbeit haben wir jedoch Versuche dazu nicht mehr durchgeführt.

Abb. 36 : ^1H -NMR-Spektrum von 152b' (80 MHz, CHCl_3)

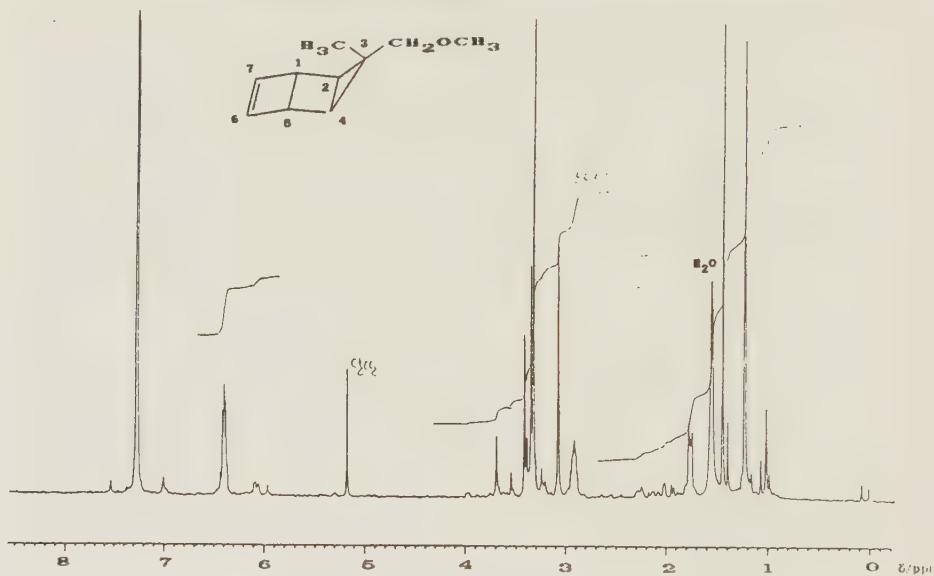
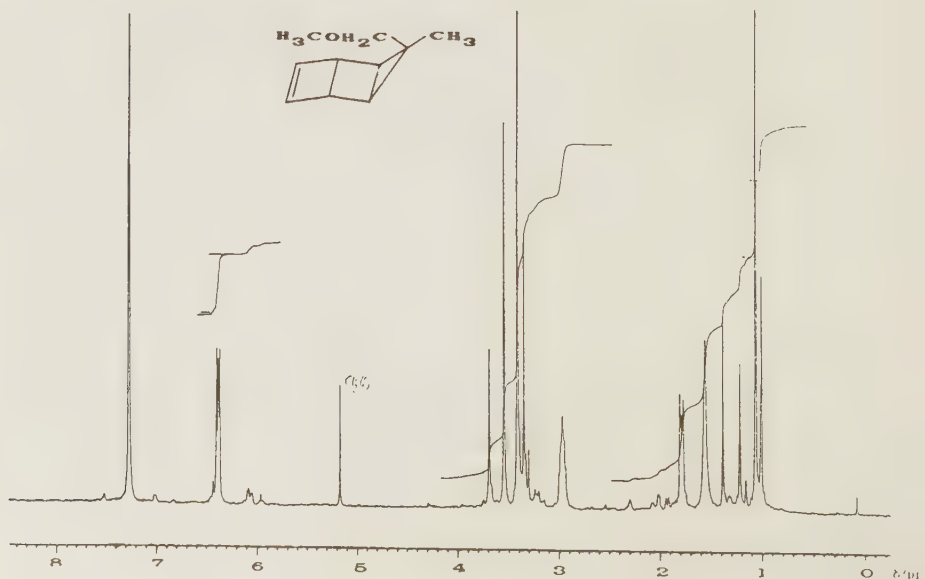


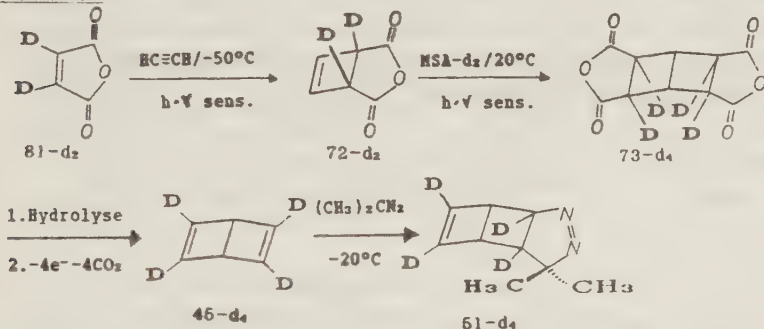
Abb. 37: ^1H -NMR-Spektrum von 152b' (80 MHz, CHCl_3)



5. Zusammenfassung

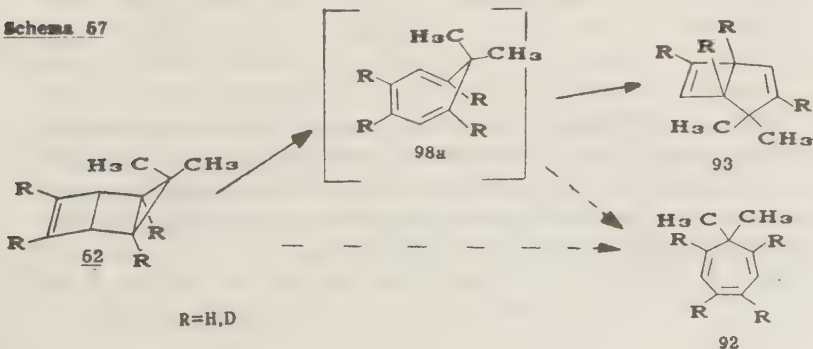
Dewarbenzol 45 wurde auf bekanntem Wege dargestellt und konnte durch 1,3-dipolare Cycloaddition in das Diazopropanaddukt 51 überführt werden. Da Versuche zur Deuterium-Markierung dieser Verbindung nicht erfolgreich waren, erfolgte die Synthese eines geeignet markierten Diazoalkans 51-d₄ über das symmetrisch deuterierte Dewarbenzol 45-d₄. Zugang zu dieser Verbindung fanden wir durch elektrochemische Oxidation des Bisanhydrids 73-d₄, welches sich ausgehend von Dideutero-Maleinsäureanhydrid darstellen läßt.

Schema 56:



Durch photochemische N₂-Eliminierung aus 51 bzw. 51-d₄ konnten die Tricycloheptene 52 und 52-d₄ erhalten werden, die sich in Analogie zum Stammsystem thermisch in ein Gemisch von Bicyclo[3.2.0]heptadien 93 bzw. 93-d₄ und Cycloheptatrien 92 bzw. 92-d₄ umlagern lassen.

Schema 57

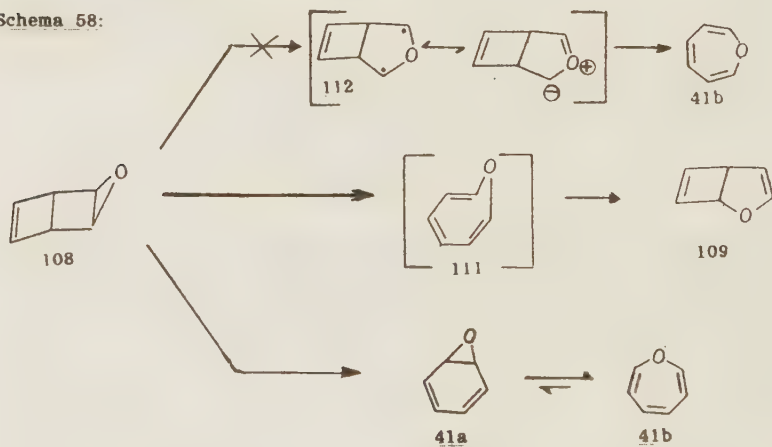


Zumindest für die Bildung des bicyclischen Produktes sind zwei konsekutive elektrocyclische Reaktionen über ein intermediäres cis,cis,trans-Cycloheptatrien wahrscheinlich.

Durch Analyse der Deuteriumverteilung in 93-d₄ läßt sich hier eine Beteiligung des durch primären Bruch der zentralen Cyclopropanbindung resultierenden Diradikals gemäß eines in der Literatur vorgeschlagenen alternativen Mechanismus ausschließen.

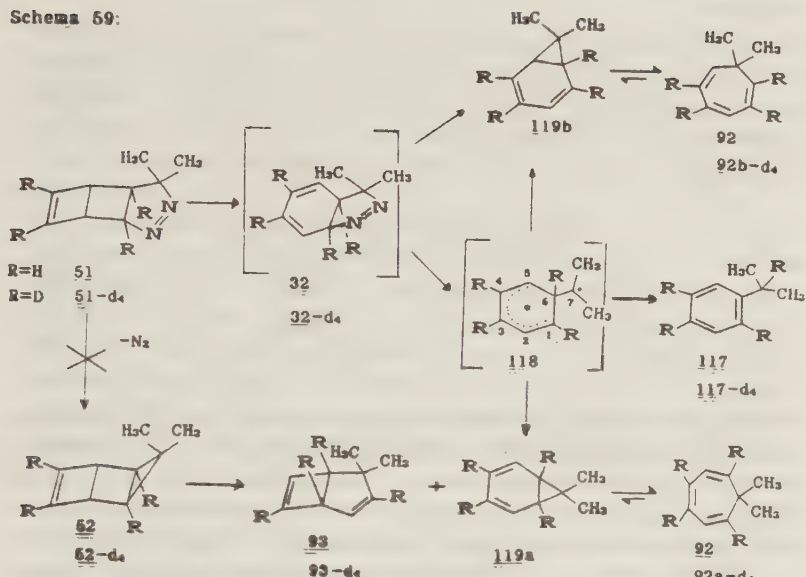
Entgegen den Angaben der Literatur konnte auch bei der Thermolyse des auf bekanntem Wege dargestellten heteroanalogen Dewarbenzoxolid 108 die Bildung des entsprechenden Bicyclo[3.2.0]hepta-2.6-diens 109 nachgewiesen werden. Die Einführung von Sauerstoff in den Cyclopropanring des Tricyclohepten-Systems hat auf die Reaktionsgeschwindigkeit keinen signifikanten Einfluß. Damit ist offensichtlich die primäre Öffnung der Cyclopropanbindung zum Diradikal 112 nicht von Bedeutung.

Schema 58:



Für die Bildung des Bicyclus 109 ist, wie im Stammsystem und im valenzisomeren Benzvalenepoxid, ein intermediäres cis,cis,trans-Oxepin gleichermaßen wahrscheinlich. Der im Vergleich zum Benzvalenepoxid geringere Produktanteil an 109 deutet auf die Bildung des Bicycloheptadiens 109 und Benzoxolid/Oxepins 41a,b in konkurrierenden Prozessen.

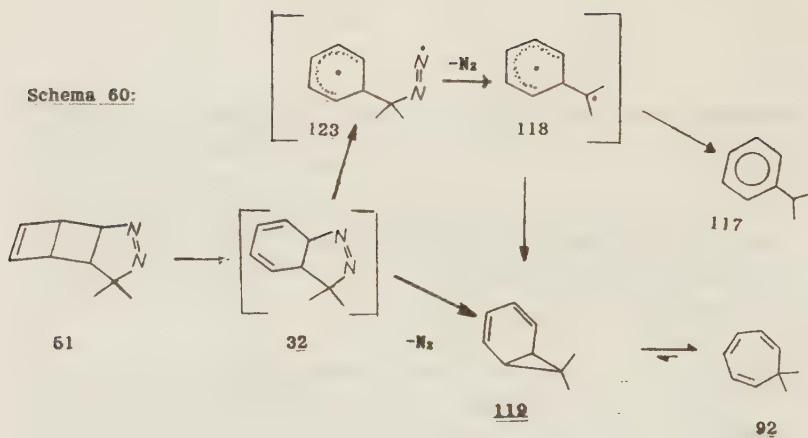
Schema 59:



Die Thermolyse der Dewarbenzol-Diazopropanaddukte 51 bzw. 51-d₄ liefert keine bicyclischen Reaktionsprodukte 93 bzw. 93-d₄. Dies und der geringe sekundäre Deuterium-Isotopeneffekt zeigen, daß bei der Thermolyse von 51 die Öffnung der Cyclobuteneinheit zum formalen Benzol-Diazopropanaddukt 32 der Stickstoffeliminierung vorgelagert ist. 32 ist unter den Reaktionsbedingungen bei 130,5°C nicht stabil und liefert Cumol 117 bzw. 117-d₄ und Cycloheptatrien 92 bzw. 92-d₄ im Verhältnis 2,85:1 (bzw. 2,05:1).

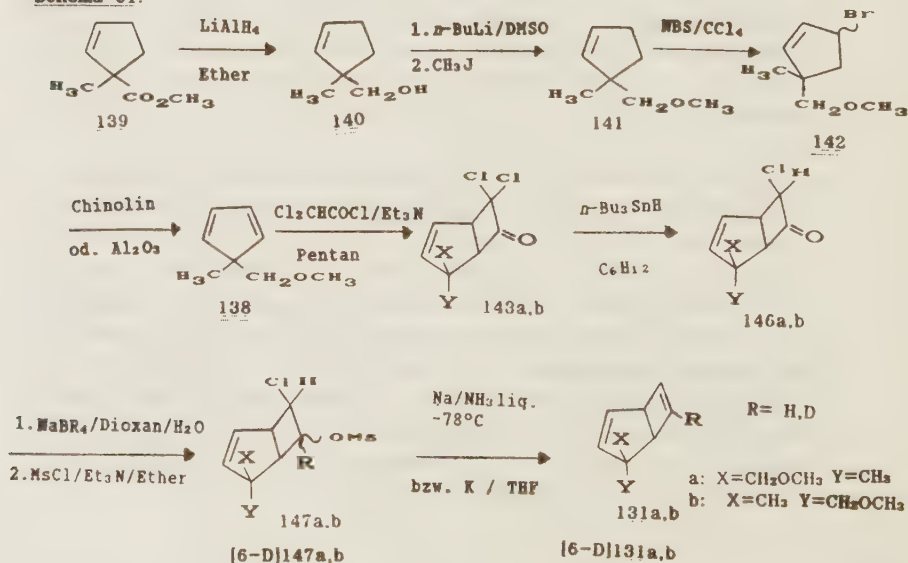
Anders als in den Toluol- bzw. *m*-Xylol-Diazopropanaddukten ist im Fall der Stammverbindung 32 die Hauptreaktion die 1,2-H(D)-Verschiebung des symmetrischen Diradikals 118 zum Cumol 117 bzw. 117-d₄. Die Untersuchung der Regiochemie der Reaktion ergab, daß das unsymmetrisch deuterierte Cycloheptatrien 92b-d₄ bevorzugt gebildet wird. Daraus läßt sich auch hier eine Beteiligung der konzertierten N₂-Eliminierung aus 32, die ausschließlich zum Regioisomeren 92b-d₄ führt, ableiten (aus dem symmetrischen Diradikal 118 sollten gleichberechtigt beide regioisomeren Cycloheptatriene im Verhältnis 1:1 entstehen). Auf der Basis der relativen Produktverhältnisse bei der Reaktion kann für den konzertierten Prozeß ein prozentualer Anteil von 48% an der Cycloheptatrien-Bildung bestimmt werden.

Schema 60:



Die für die thermisch induzierte Stickstoffabspaltung aus **51** beobachtete Druckabhängigkeit des Produktverhältnisses von Cumol **117** zu Cycloheptatrien **92** kann als zusätzliche Sonde zur Unterscheidung der konkurrierenden Reaktionswege herangezogen werden. In Übereinstimmung mit den experimentellen Daten sollte bei hohem Druck der konzentrierte Prozeß mit gleichzeitiger Spaltung beider C-N-Bindungen im produktbestimmenden Schritt gegenüber einer stufenweisen Stickstoffeliminierung mit dem Diradikal **123** als Zwischenstufe an Bedeutung verlieren.

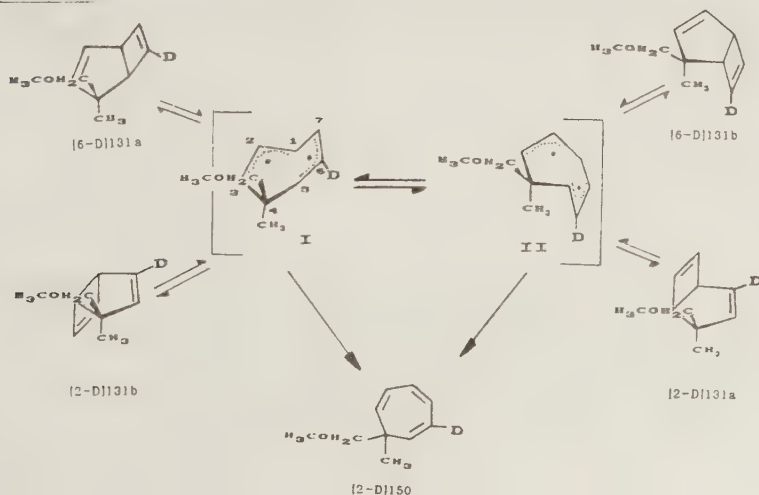
Schema 61:



Ausgehend vom literaturbekannten Cyclopentenester 139 konnten die diastereomeren 4-Methoxymethyl-4-methyl-bicyclo[3.2.0]heptadiene 131a und 131b sowie [6-D]131a und [6-D]131b gemäß Schema 61 synthetisiert werden. Die strukturelle und stereochemische Zuordnung dieser Verbindungen erfolgte auf der Basis ihrer spektroskopischen Daten sowie aus ¹H-NMR-Shift-Experimenten.

Als Reaktionsprodukte der thermischen Umlagerung von 131a und 131b bei 180°C fanden sich - wie im Falle der entsprechenden Ester - neben dem Cycloheptatrien in geringerem Ausmaß jeweils die diastereomeren Bicycloheptadiene 131b bzw. 131a. Die durch Simplex-Optimierung aus den beobachteten zeitabhängigen Konzentrationsverhältnissen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sowohl der Diastereomerisierung als auch der Cycloheptatrien-Bildung sind sehr ähnlich den für das Stammsystem bestimmten Werten. Danach erfolgt bei 179.5°C die Umlagerung zum Cycloheptatrien 150 etwa dreimal so schnell wie die Epimerisierung. Die Analyse des regiochemischen Verlaufs der Diastereomerisierung erfolgte mit Hilfe der spezifisch deuterierten Verbindungen [6-D]131a und [6-D]131b. Da neben dem Produkt der formalen Cope-Umlagerung [2-D]131b bzw. [2-D]131a auch das jeweilige [6-D]-Epimere gefunden wird, ist eine Cope-Umlagerung auszuschließen. Zur Erklärung der beobachteten Produktverteilung wird eine bisallylische Diradikalzwischstufe favorisiert, die durch C₃-C₇ Ringschluß das [2-D]-Isomere und aus einer weiteren Konformation das Ringinversionsprodukt liefert.

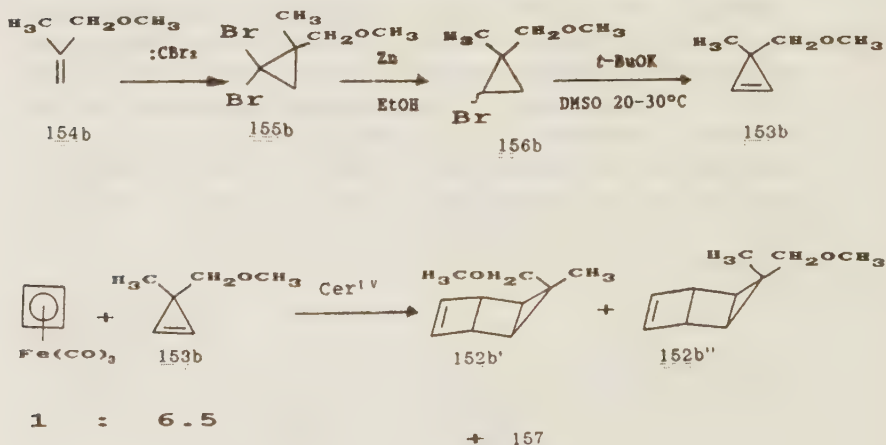
Schema 62:



Auf der Basis des Regioisomerenverhältnisses und der durch Simplex-Simulation erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten läßt sich ableiten, daß die Epimerisierung mit D-Verschlebung etwa um den Faktor 7 schneller als die Epimerisierung ohne D-Verschlebung erfolgt. Dabei ist die Größe dieses Wertes vorläufiger Natur.

Im Hinblick auf die Untersuchung der Stereochemie der Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]-hept-6-en → Bicyclo[3.2.0]hepta-2.6-dien - Umwandlung wurde das bisher nicht beschriebene Cyclopropen 153b als potentielle Vorstufe von 3-Methoxymethyl-3-methyl-tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]-hept-6-en 152b' bzw. 152b'' synthetisiert. Die bei der Anlagerung an in situ erzeugtes Cyclobutadien in geringer Menge anfallenden Additionsprodukte können aufgrund ihrer ¹H-NMR-Daten als die gewünschten anti-Tricycloheptene 152b' bzw. 152b'' angesprochen werden. Zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften der Verbindung waren die so darstellbaren Mengen nicht ausreichend.

Schema 64:



6. Beschreibung der Versuche

6.1 Geräte und Betriebsbedingungen

6.1.1 Spektroskopische Methoden

Die Spektren der beschriebenen Verbindungen wurden mit folgenden Geräten aufgenommen :

^1H -NMR : Varian T 60 (60 MHz), Bruker WP 80 (80MHz),
Bruker AM 400 (400 MHz).

Chemische Verschiebungen beziehen sich auf TMS ($\delta = 0$ ppm). Zur Beschreibung der Multiplizität der Signale wurden folgende Abkürzungen benutzt:

(s) Singulett , (d) Dublett , (t) Triplett , (q) Quartett , (m) Multiplett ,
(dd) Dublett von Dubletts , (dt) Dublett von Triplett , (AB) AB-Spektrum ,
(br) breites Signal .

^2H -NMR : Bruker WM 400 (61.4 MHz)

Es wurde gegen CDCl_3 als internem Standard gemessen.

^{13}C -NMR : Bruker WM 400

Die Signale wurden unter "off-resonance" Bedingungen aufgenommen und beziehen sich auf TMS.

IR : Perkin Elmer Infrarot Gitterspektrometer 681

Die Substanzen wurden als KBr-Preßlinge, in Lösung (CCl_4 , CHCl_3 ; 0.1 mm Schichtdicke) oder als Film zwischen NaCl-Platten (0.025 mm Schichtdicke) vermessen.

UV: Varian Cary 17

Masse: Varian CH5 MAT

6.1.2 Gaschromatographie

a) Analysen : an Perkin Elmer F 22 , Intersmat 120FB oder HP 5890
Detektor: Flammionisationsdetektor
Trärgas: Helium oder N_2 (1-1.5 ml·min)
Glaskapillarsäulen: (A) OV 101 40m ; (B) Carbowax K20
24m ; (C) Marlophen 840 61m ; (D) OV 17 20m ; (E) OV 101
41m.

Integrator: Perkin Elmer M3 Calculating Integrator oder
HP 3390 A.

Soweit nicht erwähnt, betrug die Temperatur von Injektor und Detektor 150°C.

b) präparative Trennungen: an Varian Aerograph 90 P

Detektor : Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Trärgas : Helium

Säulen : (F) Carbowax 20% Chromosorb P 4m ; (G) SE
30 10% Chromos.W 2m ; (H) OV 17 15% Chromos.P 4m; (I) DC 200 20% Chromos.P
2m ; (J) OV 17 10% Chromos.P 2m ; (K) SE 30 3% Chromos.P 1m.

Betriebstemperaturen und Trennbedingungen sind jew. im Text angegeben.

Detektor- und Injektortemperaturen liegen i.allg. 30°C über der Säulentem-
peratur. Retentionszeiten werden vom Zeitpunkt der Injektion bis zum Durch-
gang des Peakmaximums bestimmt.

6.1.3. Sonstiges

Dünnschichtchromatographische Trennungen wurden auf Kieselgel-Platten
(Merck 60 F 254) durchgeführt.

Säulenchromatographische Trennungen erfolgten an aufgeschütteten Säulen von
Kieselgel oder Florisil der im Text angegebenen Korngrößen.

Schmelzpunkte wurden mit einer Apparatur nach Dr.Tottoli der Firma Flawil
bestimmt und sind nicht korrigiert.

6.2 allgemeine Bemerkungen zu den Thermolysen

a) im Strömungssystem :

Die Apparatur bestand aus einem senkrecht gestellten Quarzrohr (ϕ 2cm,
l=50cm), welches sich, mit Quarzsplittern gefüllt, zu 4/5 seiner Länge im
Inneren eines elektrisch beheizten und thermostatisierten Ofens befand. Die
Substanz wurde neat oder in Lösung durch ein Septum injiziert und am unter-
en Ende des Pyrolyserohres in einer mit fl.N₂ gekühlten Falle ausgefroren.

b) in Schmelzpunktröhrchen

Schmelzpunktröhrchen aus Natronglas wurden durch Kochen mit Triethylamin
desaktiviert, im Ölpumpenvakuum getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Eine
Stammlösung der zu untersuchenden Substanz, gelöst in über LiAlH₄ destillier-
tem Benzol oder Deuterobenzol, wird an einer Vakuumlinie durch sukzessives

Einfrieren, Evakuieren, Belüften mit Argon und Auftauen entgast, und in mit Argon gespülten Schmelzpunktröhrchen abgefüllt. Das Restvolumen der Röhrchen wird mit Argon gefüllt und abgeschmolzen. Die Thermolysen werden im Inneren eines Messingblocks durchgeführt, der sich innerhalb eines thermostatisierten GC-Ofens befindet (Temperaturmessung Bürster Typ S1223 mit Pt 100 Meßfühler).

c) in ^1H -NMR-Röhrchen

Die ^1H -NMR-Röhrchen wurden wie unter b) beschrieben deaktiviert. Die Substanzlösungen wurden im NMR-Röhrchen wie oben entgast und unter Kühlung ($\text{CO}_2/\text{Aceton}$) im Vakuum abgeschmolzen. Die Thermolyse fand in einem zu ca. 1/3 mit Benzol gefüllten, elektrisch beheizten (Temperaturkonstanz ca. $\pm 5^\circ\text{C}$) und thermostatisierten 250ml-Autoklaven statt.

d) unter Druck

Reaktionen unter Druck wurden in einer Hochdruckapparatur mit elektronischer Druckmeßeinheit der Fa. Nowa Swiss sowie einem Heißluftthermostaten oder elektrischen Heizmanschette mit Widerstandsregelung und Temperaturmeßfühler durchgeführt. Als Probengefäße dienten Teflonschrumpfschlauchgefäße mit abgeschmolzenen Enden, die mit der sorgfältig entgasten Probenlösung unter Argon befüllt und abgeschmolzen wurden.

Die Auswertung der Geschwindigkeits-Zeit-Kurven zur Bestimmung der Abnahmegeschwindigkeiten der jew. Substanz erfolgte aus dem integrierten Zeitgesetz 1.Ordnung :

$$\ln [A]_t = \ln [A]_{t=0} - k_A \cdot t$$

nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate¹¹⁾.

An dieser Stelle sei allen gedankt, die durch ihre praktische Hilfe oder durch Anregungen und Diskussionen einen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

Für die Bereitstellung von Institutsmitteln danke ich Herrn Prof.Dr.W.R.Roth.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof.F.-G.Kläerner für das stets gezeigte Interesse, hilfreiche Diskussionen und die großzügige Unterstützung der Arbeit.

6.3 Synthese von Dewarbenzol-Diazoalkanaddukten

6.3.1 Transdihydrophthalsäure-1,2-Anhydrid²⁹⁾

Natriumamalgam (3%) :

30 g (1.3 mol) Natrium werden in Paraffinöl aufgeschmolzen und im Graphitbad bei Temperaturen bis ca. 250°C mit 1kg Quecksilber versetzt. Die homogene Schmelze wird in eine Porzellanschale gegossen und nach dem Abkühlen unter Paraffinöl zerkleinert.

Dihydrophthalsäure:

52 g (0.31mol) Phtalsäure und 85 g Natriumacetat werden in 520 ml Wasser innerhalb 4 h portionsweise mit dem Natriumamalgam versetzt. Dabei hält man den pH-Wert der Lösung durch Zugabe von Essigsäure bei ca. 6,5. Man dekantiert vom Quecksilber ab, versetzt mit 500 ml 20% iger Schwefelsäure und läßt über Nacht im Kühlschrank stehen.

Die ausgefallene Säure wird abgesaugt, aus Wasser umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Smp.: 210-214°C

Die spektroskopischen Daten entsprachen denen der Literatur

Dihydrophthalsäureanhydrid :

250 ml Acetanhydrid werden unter Argon auf 100°C erwärmt. Man gibt die Dihydrophthalsäure zu und rührt bis zur vollständigen Lösung (15 - 20 min). Nach Abkühlung wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Der gelbe, kristalline Rückstand wird bei 0,01 Torr und einer Temperatur von 50 - 90°C sublimiert. Smp.: 104°C

Ausbeute: 26 g (55% bez. auf eingesetzte Phtalsäure)

Die spektroskopischen Daten entsprachen denen der Literatur.

6.3.2 Bicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid 60 :

a) Literaturvorschrift²⁹⁾

Eine Lösung von 17 g (0,11 mol) Dihydrophthalsäureanhydrid in 5l trockenem Ether wird in einer Photolyseapparatur mit Quarzschacht von einer Quecksilberdampflampe (Hanau TQ 1200) bestrahlt. Dabei wird die Wasserkühlung des Lampenschachtes so eingestellt, daß sich die Lösung nicht über 25° C erwärmt. Alle 4h muß die Reaktion unterbrochen werden, um den Schacht von anhaftendem Polymeren zu befreien. Der Umsatz wird ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach etwa 15h ist die Reaktion beendet. Die Lösung wird filtriert und der Ether abgedampft. Der feste Rückstand wird im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit und bei 0,01 Torr / 50°C sublimiert. Man erhält 4,5g Produkt.

Smp.: 162-163°C

Ausbeute : 26% d.Th.

Die spektroskopischen Daten entsprachen der Literatur²⁹⁾

b) : modifizierte Vorschrift

Die Bestrahlung von 5g 59 wurde in 1l Ether mit einer 125 W Quecksilberdampflampe (Phillips HPK 125) wie unter a) beschrieben durchgeführt. Nach vollständigem Umsatz (ca.15-20h) wurde die Lösung auf 20 ml eingengt und an Florisil mit Ether / Pentan (4:1) chromatographiert.

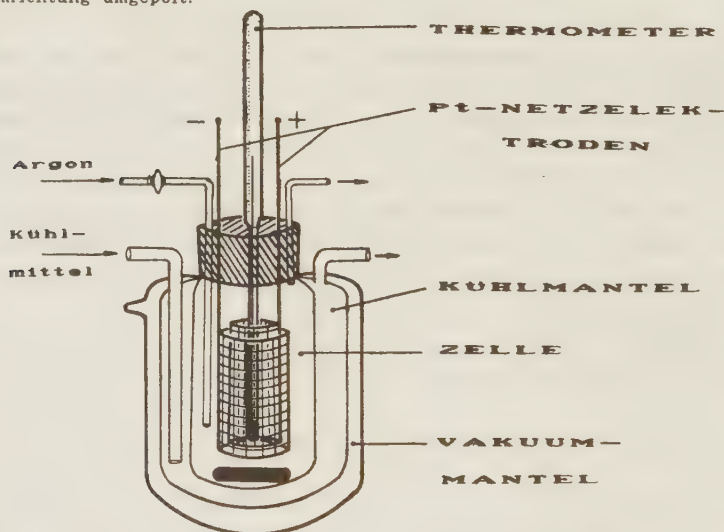
Man erhält so 2-2,5g (40-50% d.Th.) des Photoanhydrids, welches hinreichend sauber ist, um zur Elektrolyse eingesetzt werden zu können.

6.3.3 Bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien 45 ²⁹⁾

a) Apparatur :

Die nebenstehende Abbildung zeigt die zur Elektrolyse benutzte Versuchsanordnung. Das Elektrolysegefäß besteht aus einer Zelle (V = 250ml), die von einem Kühlmantel sowie einem nach außen isolierenden Vakuummantel umgeben ist. Als Elektroden werden zylinderförmig gebogene Platin-Netzelektroden eingesetzt. Die Fläche der Elektroden beträgt ca. 5x5 cm , ihr Abstand 1 cm. Zur Temperaturmessung dient ein Kältethermometer, über ein Gaseinleitungsrohr

kann die Zelle mit Argon gespült werden. Man rührt mit einem Magnetrührer. Methanol als Kühlmittel wird über einen Kryostaten umgepumpt. Ein Spannungskonstanthalter dient zur Regelung der Stromdichte. Um die Elektroden von Ablagerungen freizuhalten, wird während der Reaktion alle 3 min die Stromrichtung umgepolt.



b: Elektrolyse :

1,5 g (10 mmol) des Photoanhydrids 60 werden in 20 ml Wasser unter Zusatz von 2,5 ml Triäthylamin unter leichtem Erwärmen gelöst. Man überführt die Lösung in die Zelle, füllt mit 180 ml Pyridin auf und sättigt mit Argon. Nach Abkühlung auf -15 bis -20°C erfolgt die Elektrolyse bei einer Spannung von 60 V und einer Anfangsstromstärke von 0,6 - 0,7 A. Nach Einschalten des Stroms steigt die Temperatur in der Zelle auf -5 bis -10°C an, und man beobachtet lebhafte CO_2 Entwicklung. Innerhalb 20 Stunden ist die Stromstärke auf 0,1 A gesunken, und es tritt nur noch schwache Gasentwicklung auf. Nach Abschalten des Stroms gießt man in 100 ml Wasser und extrahiert mit 5 Portionen von je 20 ml Pentan. Die vereinigten Pentanlösungen werden zuerst mit Wasser, dann mit Kupfer(II)sulfatlösung vom Pyridin befreit. Schließlich trocknet man über Natriumsulfat. Der Gehalt an Dewar-Benzol 45 wurde gaschromatographisch mit Cyclohexan als Standard bestimmt.

GC Bedingungen: Säule A ; Säulentemperatur: 30°C
 Detektortemp.: 150°C Inj.temp.: 80°C
 $t_r(\text{Dewarbenzol}) = 6.3 \text{ min}$; $t_r(\text{Cyclohexan}) = 9.0 \text{ min}$
 $t_r(\text{Benzol}) = 8.5 \text{ min}$
 Säule C ; Säulentemperatur: 30°C
 Detektortemp.: 150°C Inj.temp.: 50°C
 $t_r(\text{Dewarbenzol}) = 8.2 \text{ min}$ $t_r(\text{Cyclohexan}) = 5.6 \text{ min}$
 $t_r(\text{Benzol}) = 14.4 \text{ min}$

Die Ausbeute an Dewarbenzol ergab sich so zu 30-35% d.Th. (240mg).

Literaturausbeute: 40%

Ersetzt man beim Ausschütteln der Reaktionslösung das Pentan durch Dekalin, so erhält man nach der Aufarbeitung eine Lösung, aus der das Bicyclo[2.2.0]hexa-2.5-dien im Wasserstrahlvakuum mit einem geringen Teil des Dekalins in eine mit Aceton / Trockeneis gekühlte Falle kondensiert werden kann. Die so dargestellte etwa 10-15% ige Lösung von Dewarbenzol in Dekalin zeigte bei der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Analyse die charakteristischen Signale von Dewarbenzol²⁸⁾ und Benzol.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz):

δ . ppm = 3.9 s, 2H (1-H; 4-H)

6.45 s, 4H (2-H; 3-H; 5-H; 6-H)



6.3.4 2-Diazopropan³⁰⁾

2-Diazopropan wurde nach Literaturvorschrift³⁰⁾ als Lösung in Ether dargestellt. Den Gehalt an Diazopropan erhielt man aus einer Messung des Volumens des bei der Zersetzung der Verbindung durch Essigsäure oder Erwärmen (40°C) entstehenden Stickstoffs. Der so bestimmte Gehalt (1-1.5 molar) entsprach den Angaben der Literatur.

6.3.5 9.9-Dimethyl-7.8-diaza-tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nona-3.7-dien 51

Eine Lösung von ca. 240 mg (3.5mmol) Dewarbenzol in 100 ml Pentan wird bei -20°C mit einem 3-4 fachen Überschuß an 2-Diazopropan (10 ml 1-1.5 molare Lösung in Ether) versetzt. Man bewahrt in der Dunkelheit bei -15°C bis zur Entfärbung auf, und destilliert dann das Lösungsmittel unter reduziertem Druck ab. Der gelbe Rückstand wird an Florisil mit Pentan-Ether (2:1) als Laufmittel chromatographiert. Dabei wird zuerst das (1:1)-Addukt 51, schließlich das (1:2)-Addukt 63 eluiert. Man erhält 100 mg 51 als gelbes Öl sowie 80 mg der Verbindung 63. Acetonazin kann als Nebenprodukt der Disproportionierung des Diazopropans in wechselnden Mengen isoliert werden. Die Reinigung des Monoadduktes, welches bei der Chromatographie hauptsächlich mit Acetonazin verunreinigt anfällt, gelingt durch präparative Gaschromatographie (Säule G, Säulentemp.: 95°C, Injektor- und Detektortemp.: 110°C; $t_{r\ 51} = 7\text{ min}$).

Die Verbindung 63 besteht nach dem ¹H-NMR Spektrum aus 2 Isomeren, von denen sich eines durch Umkristallisieren aus Ether / Pentan rein isolieren läßt. Die isomeren Verbindungen 63a und 63b werden im Verhältnis 2:1 gebildet (¹H NMR). Die Strukturen von 51, 63a und 63b wurden anhand ihrer spektroskopischen Eigenschaften zugeordnet.

1). 9.9-Dimethyl-7.8-diaza-tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nona-3.7-dien 51 :

Ausbeute: 100 mg (19% bzgl. 45)

¹H-NMR : siehe Abb.1, S.16 ; Tab.3, S.15

Die Zuordnung der Signale und Kopplungskonstanten ergibt sich aus dem COSY-¹H-NMR Spektrum sowie aus Doppelresonanzexperimenten (vgl. Abb. 2 bzw. Abb.:39).

Doppelresonanzexperiment an 51 (80 MHz, CDCl_3) : Abb.39

Einstrahlen eines zweiten RF-Feldes am Ort von :

5-H ($\delta=3.35$ ppm) => Dublett bei $\delta = 6.35\text{ppm}$ (4-H), $J_{3,4} = 2.4\text{Hz}$
 Dublett von Dubletts bei $\delta = 6.28\text{ppm}$ (3-H),
 $J_{2,3} = 1.5\text{Hz}$; Dublett von Dubletts bei $\delta = 5.25$
 ppm (6-H), $J_{6,1} = 4.5\text{Hz}$; keine Änderung bei $\delta =$
 2.15ppm (1-H), $J_{1,2} = 1.5\text{Hz}$.

2-H ($\delta = 3.1$ ppm) => Dublett von Dubletts bei $\delta = 6.35\text{ppm}$ (4-H), $J_{3,4} =$
 1.5 Hz; Dublett bei $\delta = 6.28\text{ppm}$ (3H); Dublett bei
 $\delta = 5.25$ ppm (6-H); Dublett bei $\delta = 2.15\text{ppm}$ (1-H),
 $J_{6,1} = 4.5\text{Hz}$.

3-H,4-H => Dublett von Dubletts bei $\delta = 3.35\text{ppm}$ (5-H), $J_{5,2} =$
 $J_{5,6} = 0.6\text{Hz}$; Quintett bei $\delta = 3.0$ Hz (2-H); sonst
 keine Änderung.

Zweidimensionales ^1H -NMR Spektrum (400MHz, C_6D_6) von 51:

Kopplungen zwischen : 1-H und 2-H; 1-H und 6-H; 2-H und 5-H
 2-H und 3-H; 5-H und 4-H; 3-H und 4-H.

^{13}C -NMR (100.62MHz, C_6D_6 , DEPT): siehe Abb.3.S.17

δ /ppm : 20.93, 27.34 ($\text{CH}_2\text{C}-9-\text{CH}_3$); 44.73, 45.62, 47.88,
 (CH, C-1,C-2,C-5); 92.98 (CH, C-6); 139.57,144.26
 (CH, C-3,C-4)

IR ; (CCl_4) 3050, 2940, 2900, 2870 (C-H); 1550; 1470-1430 ($-\text{N}=\text{N}-$);
 1370, 1360, 1115 cm^{-1} .

Abb. 38 : IR-Spektrum von 51 (CCl_4)

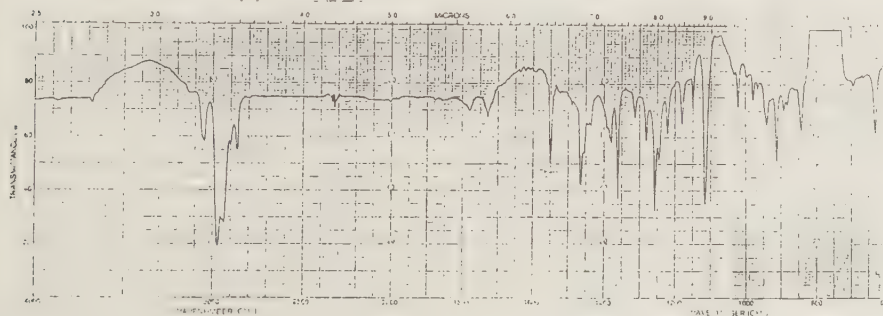
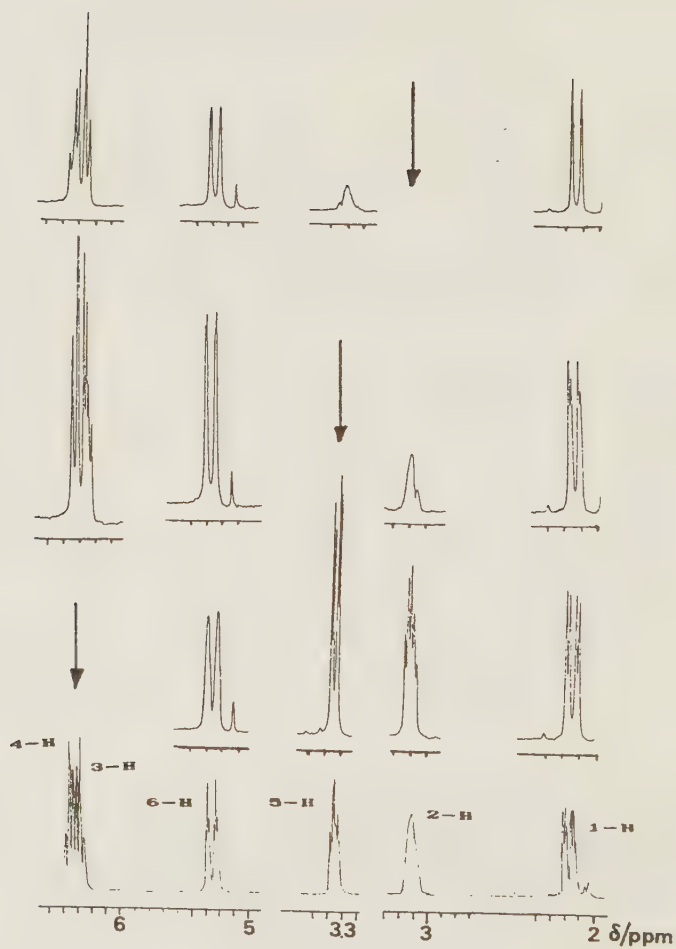


Abb.39 : Doppelresonanzexperiment von 51 (80 MHz, CDCl_3)



MS: u.a.

m / e = M⁺ fehlt; 120 (M⁺-N₂, 8%); 105 (C₆H₉⁺, 100%); 91 (C₇H₇⁺, 22%); 79 (C₆H₇⁺, 46%); 77 (C₆H₅⁺, 44%); 51 (22%); 41 (C₃H₅⁺, 22%); 39 (C₃H₃⁺, 38%).

UV : (n-Pentan) $\lambda_{\max} = 325 \text{ nm}$ ($\epsilon \approx 310$)

2). 1:2 Addukte 63a und 63b

Ausbeute : 80 mg (10% bzgl. 45)

Die isomeren Verbindungen 63a und 63b werden ¹H-NMR-spektroskopisch aus dem Produktgemisch (63b) bzw. als reiner Stoff identifiziert (s. Abb. 41, 42).

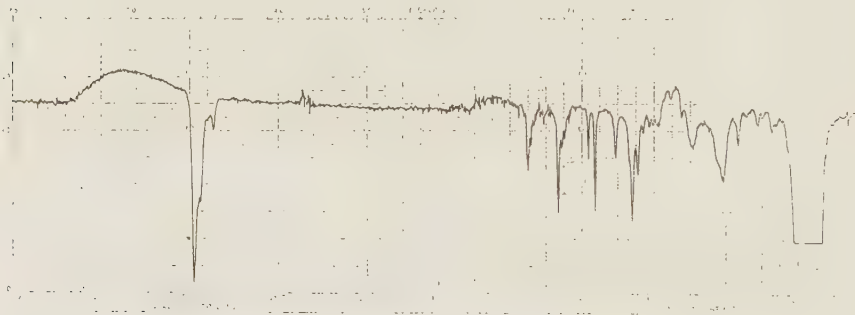
¹H-NMR-spektroskopische Daten von 63a und 63b

63a	δ / ppm	Signalform	Zuordnung, Kopplungen
	1.20	s ; 6H	5-,11-CH ₃
	1.55	s , 6H	5-,11-CH ₃
	2.45-2.65	s und d; 4H	6-,12-H; 1-,7-H; $J_{2,6} = J_{8,12} = 5\text{Hz}$
	5.25	d ; 2H	2,8 - H
63b	δ / ppm	Signalform	Zuordnung, Kopplungen
	1.20	s ; 6H	5,9-CH ₃
	1.45	s ; 6H	5-,9-CH ₃
	2.18	dd; 2H	6-,8-H; $J_{2,6} =$ $J_{8,12} = 5\text{Hz};$ $J_{6,7} = J_{7,8} = 2\text{Hz}$
	2.28	dm ; 1H	7-H; $J_{1,7} = 4\text{Hz}$
	2.72	dt; 1H	1-H
	5.48	dt; 2H	2-,12-H

IR : (CCl₄, als Isomerengemisch)

u.a. 2980, 2940, 2870, (C-H); 1550; 1470-1440 (-N=N-); 1380, 1360, 1305, 1260, 1245, 1000 cm⁻¹.

Abb.40 : IR-Spektrum von 63a,b



MS: (als Isomerengemisch) u.a.

m / e = 219 (M⁺, 0.3%); 147 (M⁺-N₂-N₂-CH₃, C₁₁H₁₅⁺, 20%); 119 (C₉H₁₁⁺, 32%); 105 (C₈H₉⁺, 58%); 91 (C₇H₇⁺, 82%); 79 (C₆H₇⁺, 44%); 77 (C₆H₅⁺, 30%); 55 (C₄H₇⁺, 54%); 43 (C₃H₇⁺, 40%); 41 (C₃H₅⁺, 100%).

UV: (n-Pentan; als Isomerengemisch)

$\lambda_{\max} = 328$ ($\epsilon \approx 540$)

5-, 11-CH₃ (63a)

6-, 9-CH₃ (63b)

Abb.41: ¹H-NMR-Spektrum von 63a und 63b (400 MHz, CDCl₃)

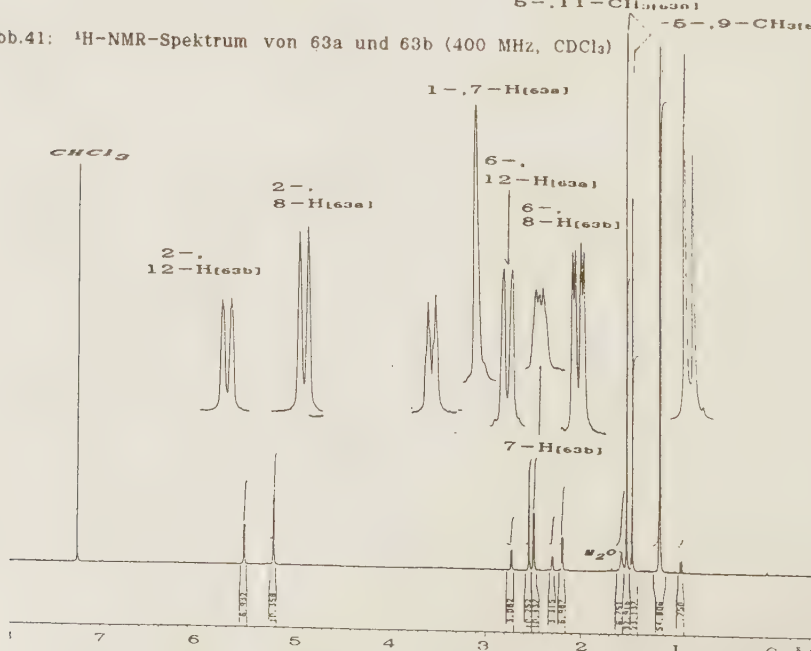
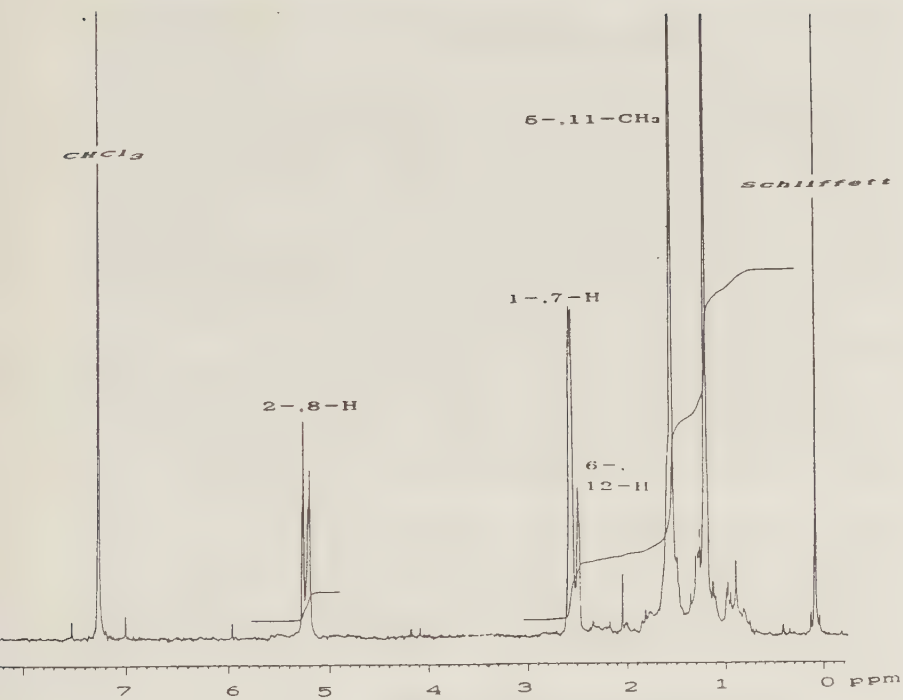


Abb.41a: ^1H -NMR-Spektrum von 63a (80 MHz, CDCl_3)



6.3.6 Versuche zur Synthese von 6-Deutero-9.9-dimethyl-7.8-diaza-tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nona-3.7-dien

6.3.6.1 Basischer H/D Austausch mit t-BuOK¹⁶⁾

Zu 6 mmol Kalium-tert.butylat (0.68 g) werden in 5 ml wasserfreiem THF 3 mmol (57 mg) D₂O gegeben. Bei 0°C gibt man unter Argon langsam 50 mg der Diazaverbindung 51 in 250 µl abs. THF zu, erwärmt auf Umgebungstemperatur und rührt 16 h. Dann versetzt man mit weiteren 100 µl D₂O, filtriert über Florisil, wäscht mit ca. 10 ml Ether nach und engt die Lösung unter vermindertem Druck ein. Nach Kurzwegdestillation wird das Produkt gaschromatographisch abgetrennt (Säule G siehe 7.3.5). Man erhält die Diazaverbindung in 40 - 60 % Ausbeute. Die ¹H-NMR-spektroskopische Analyse zeigt, daß kein Deuterium in signifikanten Mengen in das Molekül eingebaut wurde.

Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 50°C führte nicht zum Einbau von Deuterium in das Molekül. Längere Reaktionszeiten bei dieser Temperatur hatten eine zunehmende Zersetzung der Diazaverbindung 51 zur Folge.

Ein Wechsel des Lösungsmittels (Dimethylsulphoxid-d₆, HMPT) sowie der Zusatz von Kronenäther (Dicyclohexyl-18-Krone-6) hatten ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg. Es konnte jeweils nur Ausgangsprodukt in unterschiedlichen Ausbeuten zurückgewonnen werden.

6.3.6.2 H/D Austausch mit CD₃ONa in Methanol-d₄²¹⁾

Entsprechend der Literaturvorschrift²¹⁾ wird durch vorsichtiges Einbringen von 3 mmol Natrium in 0.5 ml Methanol-d₄ unter Schutzgas eine Lösung erhalten, zu der man jeweils 20-50 mg (0.13-0.33 mmol) der Diazaverbindung 51 in wenig Methanol-d₄ gibt. Die Reaktion wird (unter Schutzgasatmosphäre oder nach Abschmelzen) im NMR-Röhrchen durchgeführt, und anhand des ¹H-NMR-Spektrums verfolgt. Reaktion bei 100°C führt innerhalb 30 min zur Schwarzfärbung der Lösung und Zersetzung der Diazaverbindung. Erfolgt die Umsetzung bei Raumtemperatur oder bei 50°C, läßt sich, abgesehen von langsamem Substanzverlust, keine Änderung der ¹H-NMR-Signale beobachten. Durch die übliche Aufarbeitung (siehe 6.3.6.1) kann das Ausgangsprodukt unverändert zurückerhalten werden.

6.3.6.3 Reaktion mit Butyllithium oder LDA

5 ml wasserfreies TMEDA (Tetramethylethylen-diamin) und 50 mg der Diazaverbindung 51 werden unter Argon bei -78°C mit 0.4 mol n-Butyllithium (1.6 m in n-Hexan) zur Reaktion gebracht. Über einen Zeitraum von 3h läßt man auf eine Temperatur von -20°C kommen und gibt dann 80 mg D_2O hinzu. Es wird noch 30 min bei dieser Temperatur nachgerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zugabe von 1 ml D_2O und 5ml Ether, Trennen der Phasen, Nachwaschen der organischen Phase mit Wasser und Überschwitzen nach Trocknung über Magnesiumsulfat. Die Diazaverbindung wird durch präparative Gaschromatographie gereinigt und in 60-80% Ausbeute gewonnen. Nach ^1H -NMR-Analyse ist sie hinsichtlich ihrer Isotopenzusammensetzung unverändert.

Die Verwendung von bei -78°C in situ erzeugtem Lithiumdiisopropylamid¹⁰⁸⁾ (LDA) als Base führte ebenfalls nicht zur Isolierung der deuterierten Verbindung. Die nachfolgende Tabelle zeigt zusammenfassend die verwendeten Basen, Lösungsmittel und Reaktionsbedingungen.

Tab. 45: Versuche zum H/D Austausch in 51 über Diazallylanionen

Base	Lösungsmittel	Reaktionsbedingungen
n-BuLi	THF	1. -78°C bis -20°C , 3h
		2. -20°C D_2O , 0.5h
	TMEDA	1. -78°C bis -20°C , 3h
		2. -20°C D_2O , 0.5h
LDA	THF	1. -78°C bis -20°C , 3h
		2. -20°C D_2O , 0.5h
	HMPT	1. -78°C bis 25°C , 3h
		2. -10°C D_2O , 0.5h

6.3.7 Versuche zur Darstellung von 1.6-Dideutero-9.9-dimethyl-7.8-diaza-tricyclo[4.3.0.0^{2,3}]nona-3.7-dien

6.3.7.1 5.6-Dibrom-bicyclo[2.2.0]hexan-2.3-dicarbonsäure-anhydrid 69

In 20 ml Chloroform (p.A.) werden 0.6 g des Anhydrids 60 bei Raumtemperatur tropfenweise und unter kräftigem Rühren mit einer Lösung von 4 mmol Br₂ in 10 ml Chloroform versetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck bleiben 1.3 g Produkt (4 mmol) übrig.

¹H-NMR Spektrum (80 MHz, CDCl₃):

δ / ppm = 3.45 (m, 4-H); 3.60 (m, 1-H); 4.02 (dd, 3-H, J_{2,3} = 6 Hz, J_{3,4} = 2 Hz); 4.52 (dd, 2-H); 5.05 (m, 5-H); 5.25 (m, 6-H).

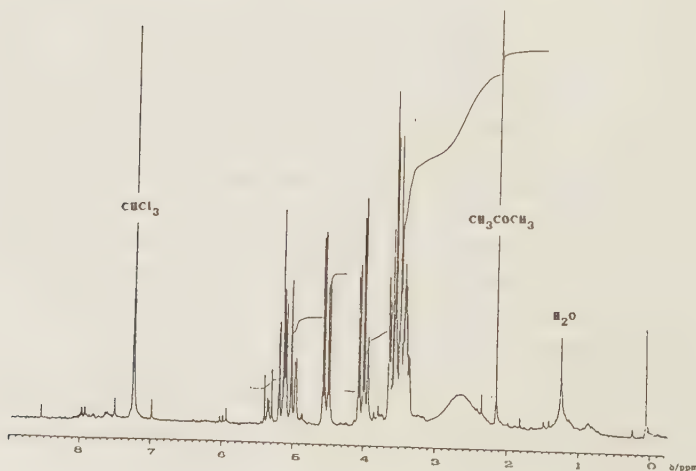
IR: (KBr)

u.a. 1800-1650 (C=O); 1400, 1265, 1100, 800 cm⁻¹

Massenspektrum:

u.a. m / e = 310 (M⁺, 0.07%) ; 238 (M⁺-CO₂-CO, Br₂-Isotopenmuster, 1.3%) ; 157 (238-Br, Br-Isotopenmuster, 54%); 149 (M⁺-2Br, 40%) ; 78 (C₆H₆⁺, 80%) ; 73 (91%) ; 45 (100%)

Abb. 42: ¹H-NMR-Spektrum (80 MHz, CDCl₃) von 69



6.3.7.2 Versuche zur Decarboxylierung von 69

a: Grob -Abbau³⁸⁾

0.2 g (0.6 mmol) der Dibromverbindung 69 werden in 2 ml Wasser unter Zusatz von Triethylamin (0.5ml) gelöst. Nach Ansäuern wird mit Ether ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer im Exsiccator über Phosphorpentoxid letzte Wasserspuren entfernt. Ausbeute: 200 mg.

Zu einer kräftig gerührten Lösung von 0.2 g (0.6 mmol) der Dicarbonsäure in 2ml abs. Benzol und 100 mg (1.2 mmol) abs. Pyridin werden unter Argon 0.26 g (0.6 mmol) frisch umkristallisiertes Blei(IV)acetat auf einmal zugegeben. Die Argonzufuhr wird unterbrochen und die CO₂-Entwicklung bei aufgesetztem Blasenähler beobachtet. Nach etwa 4 h bei RT ist keine Gasentwicklung mehr zu beobachten. Die Reaktionsmischung wird in 8 ml eiskalte verd. Salpetersäure gegossen und die entstandene Lösung mehrfach mit Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man nacheinander mit verd. HNO₃, ges. NaHCO₃-Lösung, Wasser und ges. Kochsalzlösung. Nach Filtration über Florisil und Abziehen des Lösungsmittels erhält man etwa 50 mg eines Produktes, dessen ¹H-NMR-Spektrum keine Signale im Bereich der zu erwartenden Cyclobutenprotonenresonanzen²⁹⁾ zeigt. Es handelt sich offenbar um ein Produktgemisch, welches nicht weiter charakterisiert wurde.

b: Elektrolyse³⁶⁾

1.35 g (4 mmol) des Anhydrids 69 werden mit 10 ml Wasser und 1.5 ml Triethylamin bis zur vollständigen Lösung gerührt. Nach Überführen in die im Abschnitt 6.3.3 näher beschriebene Elektrolysezelle gibt man 90 ml frisch destilliertes Pyridin hinzu und elektrolysiert bei 0° bis -10°C und einer Anfangsspannung von 60 V (0.4 A). Während der Reaktion wird die Stromrichtung etwa 50 mal pro Stunde umgepolt. Nach 6 h bricht man die Elektrolyse ab, gießt die Lösung in 100 ml Wasser und schüttelt 5 mal mit je 20 ml Pentan aus. Die organische Phase wird nacheinander mit Wasser, CuSO₄-Lösung und ges. Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, und am Rotationsverdampfer in der Kälte eingengt. Man erhält etwa 150 mg eines gelben Öls, welches sich sehr rasch unter Zersetzung schwarz färbt. Chromatographische Filtration über Florisil führt in geringer Ausbeute zu

einem hellgelben Öl. Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Verbindung zeigt in den für die erwartete Verbindung 70 charakteristischen Bereichen²⁹⁾ Signale. Diese können jedoch wegen der Komplexität des Spektrums nicht eindeutig zugeordnet werden. Wegen der geringen Ausbeute und der mangelnden Stabilität des erhaltenen Produktes wurde auf eine weitere Analyse verzichtet.

6.3.8 Darstellung von 1.3.4.6-Tetradeutero-9.9-dimethyl-7.8-diazatricyclo [4.3.0.0^{2,5}]nona-3.7-dien 51-d₄

6.3.8.1 Bicyclo[2.2.0]hexan-2.3.5.6-tetracarbonsäurebis-anhydrid 73

Die Synthese von 73 erfolgte nach einer Vorschrift der Literatur³⁷⁾. Ausgehend von Maleinsäureanhydrid wurde die Verbindung 73 in einer Gesamtausbeute von 30-40% (Literatur^{37a)}: 47%) über zwei Stufen dargestellt. Die spektroskopischen Daten entsprachen denen der Literatur^{37a,b)}.

6.3.8.2 Kolbe Elektrolyse von 73

Die Elektrolyse erfolgt wie im Falle des Photoanhydrids 60 beschrieben (siehe 6.3.3). 1g (3.9 mmol) der Verbindung 73 werden mit 10 ml Wasser und 3.5 ml Triethylamin hydrolysiert und anschließend 18 h bei einer Temperatur von -10°C und einer Anfangsstromstärke von 60 V elektrolysiert. Die Aufarbeitung erfolgt wie schon beschrieben. Das Bicyclo[2.2.0]hexa-2.5-dien 45 läßt sich nach Einengen und Kurzwegdestillation durch gaschromatographischen Vergleich mit einer authentischen Probe (aus dem Photoanhydrid 60) nachweisen. Die Ausbeute wird gaschromatographisch mit Cycloheptatrien (CHT) als internem Standard bestimmt.

In der Reaktionslösung wird Benzol als weiteres Produkt in 1% Ausbeute gefunden (gaschromatographisch).

GC Bedingungen :	Säule C,	Injektortemp.: 80°C ,
		Detektortemp.: 150°C
		Säulentemp.: 40°C
Retentionszeiten:	<u>45</u>	$t_r = 6 \text{ min}$
	Benzol	$t_r = 9 \text{ min}$
	CHT	$t_r = 17 \text{ min}$

Ausbeute an 45 : 5% d.Th.

6.3.8.3 Versuche zum H/D Austausch in 73

- a) Die Umsetzung des Anhydrids mit D_2SO_4 nach einer Vorschrift zur Darstellung von Cyclohexandicarbonsäureanhydrid- $d_2^{39)}$ ergibt im Falle von 73 Produkt mit einem Deuterierungsgrad von ca. 50% (1H -NMR).
- b) Reaktion mit LDA in THF⁴⁰⁾ und anschließende Hydrolyse mit D_2O liefert die entsprechende Carbonsäure in wenig befriedigenden Ausbeuten (40 %) und mäßigen Deuterierungsgraden.

6.3.8.4 2.3.5.6-Tetracarbomethoxy-bicyclo[2.2.0]hexan 74

Das Bisanhydrid 73 wurde in Methanol unter Zusatz von konz. Schwefelsäure nach einer Literaturvorschrift⁴¹⁾ verestert. Der Tetraester 74 fällt dabei in 90% Ausbeute ausschließlich als all-exo-Isomeres mit einem Schmelzpunkt von 113°C an. Die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung waren mit den in der Literatur angegebenen identisch.

6.3.8.5 2.3.5.6-Tetradeutero-bicyclo[2.2.0]hexan-2.3.5.6-tetracarbonsäure-tetramethylester 75-d₄

6 g (18.9 mmol) des Tetraesters 74 und 114 mg wasserfreies Kaliumcarbonat werden in 25 ml Methanol- d_1 (Deuterierungsgrad min. 95%) sowie 1.9 g D_2O unter Argon 24 h am Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren der Hauptmenge an Lösungsmittel gibt man 100 ml Ether zu und wäscht mit Wasser bis zur neutralen Reaktion. Die Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und der Ether am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird mit frischem Methanol- d_1 , D_2O und Kaliumcarbonat weitere 24 h unter Rückfluß gekocht. Nach Aufarbeitung wiederholt man die Austauschreaktion ein drittes Mal. Die deuterierte Verbindung 75-d₄ erhält man als farbloses Öl, daß sich im Kühlschrank bei längerem Stehen verfestigt. Der Deuterierungsgrad wird durch Vergleich der Massenspektren der Verbindungen 75 und 75-d₄ bestimmt. (76 % D_4 , 15 % D_3 , 7 % D_2 , 2 % D_1 , <1 % D_0)

Ausbeute: 4.32 g (72 % d.Th.)

1H -NMR : (80 MHz, DMSO- d_6)

δ /ppm = 3.58, 3.62 (s+s, 12H, COOCH₃)
 3.1-3.4 (m, 2 H, 1-H, 4-H)

^2H -NMR : (400 MHz, CHCl_3)

δ / ppm = 3.3 - 3.9 (bd; 2-D,3-D,5-D,6-D)

IR: (KBr Pille) u.a. 1735, 1750 (C=O); 1380, 1300-1170 (C-O)

Massenspektrum:

u.a.

m / e = M^+ Peak fehlt; 287, 286, 285 ($\text{M}^+-\text{CH}_3\text{O}$; 16%, 5%, 2%);
259 ($\text{M}^+-\text{COOCH}_3$, 6%); 253 (7%); 252 (15%); 226 ($\text{M}^+-\text{COOCH}_3-\text{CH}_3\text{OD}$, 13%); 198, 197, 196 ($\text{M}^+-\text{COOCH}_3-\text{CH}_3\text{OD}-\text{CO}$; 54%, 13%, 13%); 166, 165 (198- CH_3OD bzw. CH_3OH ; 12%, 27%); 154, 153, 152, 151 ($\text{M}^+-2\times \text{COOCH}_3-\text{OCH}_3-\text{CH}_3$; 31%, 6%, 3%, 1%); 108, 107 (23%, 5%); 59 (COOCH_3^+ , 100%).

Abb. 43 : Teil- ^1H -

NMR-Spektren
(80 MHz $\text{DMSO}-d_6$)

von 74 und 74- d_4

im Vergleich

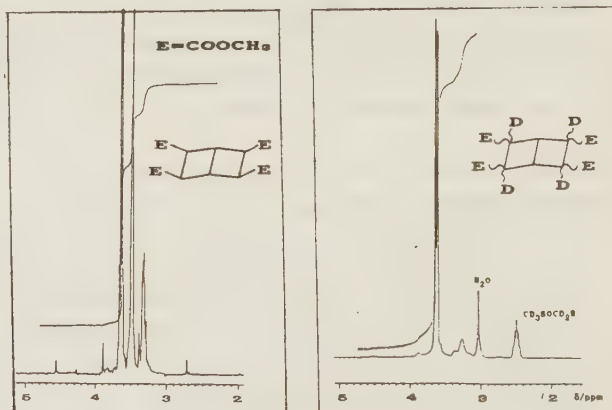
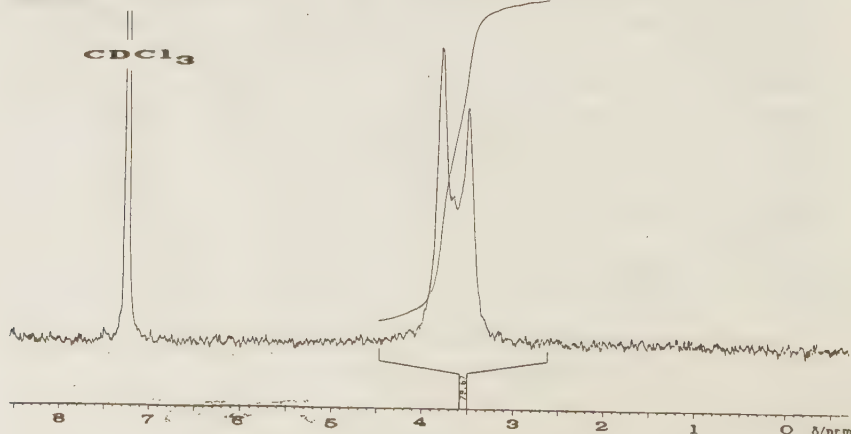


Abb. 44 : ^2H -NMR-Spektrum (80 MHz, CHCl_3 , CDCl_3 als Standard) von 75- d_4



6.3.8.6 2.3.5.6-Tetradeutero-bicyclo[2.2.0]hexan-2.3.5.6-tetracarbonsäure
76-d₄

a) Hydrolyse mit NaOCH₃, D₂O, CH₃OD¹⁰⁹⁾

Unter einem stetigen Argonstrom werden 5g (0.2 mol) Natrium portionsweise in 60 ml Methanol-d₄ eingetragen. Man rührt die Lösung etwa 2 h unter gelindem Erwärmen. Dann werden 2.16 g (6.8 mmol) des Tetraesters 75-d₄ sowie 15 ml Deuteriumoxid zugefügt. Die Reaktionsmischung wird etwa 2 h auf 50°C erwärmt. Die Hauptmenge an Lösungsmittel destilliert man bei reduziertem Druck ab (30°C) und gießt dann in wenig Wasser. Ansäuern mit HCl und Ausschütteln mit Ether führen nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels zu 1.42g eines weißen Feststoffes. Schmp.: 190°C

Ausbeute: 80 % d.Th.

b) Verseifung mit Me₃SiJ^{43,44)}

1g (3.2 mmol) Tetraester 75-d₄ werden in 20 ml wasserfreiem Acetonitril mit 3.9 g (26 mmol) Natriumjodid und 3.2 ml (26 mmol) Trimethylsilylchlorid unter Argon refluxiert. Die Reaktion wird mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach etwa 24 h ist vollständiger Umsatz erreicht und die rotbraune Lösung wird nach dem Abkühlen mit 50 ml Ether versetzt. Zur Entfernung des gelösten Jods wäscht man mit wässriger Natriumthiosulfatlösung. Die wässrige Phase wird mit Ether nachgewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Ether umkristallisiert. Man erhält 0.69 g Produkt (82% d.Th.). Schmp.: 193°C

¹H-NMR-Spektrum (80 MHz, DMSO-d₆)

δ / ppm = 2.9 m (1-H, 4-H); ca. 6.5-8.5 bs (-COOH)

IR: (KBr)

u.a. 3700-3000 (COOH); 1725, 1650 (CO)

Massenspektrum:

u.a. m/ e = M⁺ Peak fehlt.

195 (C₉H₃D₂O₅⁺, 41%); 193, 192 (jew. 10%); 182 (14%);
181 (C₉H₃D³O₄⁺, 100%); 180 (15%); 179 (33%); 178
(23%); 105 (25%); 91 (24%).

6.3.8.7 Versuche zur Decarboxylierung von 76-d

a) Elektrolyse

Die Versuchsdurchführung entsprach der bei der Synthese der Verbindung 45 bzw. Elektrolyse von 73 bereits näher beschriebenen.

Der gaschromatographische Vergleich der Reaktionslösung mit einer unabhängig dargestellten Probe von 45, zeigte, das bei der Elektrolyse kein Dewarbenzol 45 entstanden war. Als einziges flüchtiges Produkt fand sich Benzol in geringerer Menge (GC Bedingungen siehe 6.3.3.).

Die Durchführung der elektrochemischen Reaktion in Methanol⁴⁴⁾ ergab ebenfalls nur Benzol als gaschromatographisch nachweisbares Produkt.

b) Grob - Abbau

Die Reaktion wurde mit Blei(IV)acetat in Pyridin nach der von v.Tamelen beschriebenen Methode^{38b)} zur Darstellung von Dewarbenzol 45 aus dem Anhydrid 60 ausgeführt. Das erwünschte deuterierte Dewarbenzol konnte nicht als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Modifizierung der Durchführung mit DMSO^{38c)} als Lösungsmittel brachte das gleiche Resultat.

6.3.8.9 Dideuteromaleinsäureanhydrid 81-d₂⁴⁵⁾

Methode I^{45a)}

(1) Das Mono-Kaliumsalz der Acetylendicarbonsäure (5 g; 33 mmol) wird mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 6,5 titriert. Nach Eindampfen im Ölumpenpervakuum bei Raumtemperatur wird das Salz im Exsiccator über P₂O₅ getrocknet. Ausbeute: 5.4 g (100 %). Schließlich wird die Verbindung in D₂O gelöst, mit 19 N D₂SO₄ angesäuert und nach Extrahieren mit Ether werden über Magnesiumsulfat Reste von D₂O entfernt. Nach Abdampfen des Ethers erhält man 3.6 g Acetylendicarbonsäure-d₂ (94%).

Massenspektrum: u.a.

m / e = 116 (M⁺, 5%); 98 (M⁺-OD, 11%); 72 (M⁺-CO₂, 17%); 54 (M⁺-CO₂-OD, 58%); 44 (CO₂⁺, 100%).

(2) In einer Hydrierapparatur, bestehend aus einem Zweihalskolben mit Septum, Dreiwegehahn und magnetischer Rührung sowie einer mit Deuteriumgas* gefüllten Gasbürette, werden 1g Katalysator (10% Palladium auf Aktivkohle) in 20 ml Ether suspendiert. Das System wird durch dreimaliges Belüften mit Argon und anschließendes Evakuieren gespült und schließlich mit Deuteriumgas äquilibriert. 1.5 g (13 mmol) Acetylendicarbonsäure-d₂ in 10 ml Ether gibt man hinzu und rührt, bis die erforderliche Menge von 326 ml Deuterium aufgenommen ist. Der Katalysator wird abfiltriert, der Ether am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird massenspektroskopisch analysiert. Durch Vergleich mit den bekannten⁴⁵⁾ massenspektroskopischen Daten der entsprechenden deuterierten Malein- bzw. Fumarsäure kann das Reaktionsprodukt als Gemisch dieser Verbindungen mit nicht umgesetzter Acetylendicarbonsäure-d₂ identifiziert werden.

* Als Deuteriumquelle wurde Deuteriumgas aus einer Stahlflasche (Fa. Roth Chemikalien) genutzt.

(3) Der Rückstand von (2) wird mit der gleichen Menge Phosphorpentoxid innig vermischt und in einer Sublimationsapparatur bei einem Druck von 0.3 Torr auf 70- 80°C erwärmt. Maleinsäureanhydrid-d₂ (0.25 g) kann anhand der spektroskopischen Daten^{45c)} als Reaktionsprodukt erkannt werden.

Ausbeute : 19% bez. auf 13 (Lit.^{45a)} 7%).

Schmp.: 52°C (Lit.: 53.4-54.2°C)

Deuteriumgehalt (massensp.): $\frac{81}{81}$ -d₂ : 72.2 % ; $\frac{81}{81}$ -d₁ : 22.0 %
81-d₀ : 6.8 %

Methode II : ^{45a),46)}

Acetylendicarbonsäuredimethylester¹¹⁰⁾ (GC Reinheit 98%) wird auf die bereits beschriebenen Weise (siehe Methode I) mit Palladium (10% auf Aktivkohle) als Katalysator deuteriert. Der Umsatz wird sowohl anhand des aufgenommenen Deuteriumvolumens als auch durch gaschromatographische Analyse der Reaktionsmischung verfolgt. Die Produkte werden durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen der jeweiligen -leicht zugänglichen - deuteriumfreien Verbindung als Fumarsäure-, Maleinsäure- und Bernsteinsäuredimethylester identifiziert.

GC-Bedingungen : Säule D; Säulentemp.: 80°C

Fumarsäuredimethylester (FSDM):	t _R = 4.3 min
Maleinsäuredimethylester (MSDM):	t _R = 8.0 min
Bernsteinsäuredimethylester (BSDM):	t _R = 5.4 min
Acetylendicarbonsäuredimethylester:	t _R = 6.1 min

Abweichend von den Angaben der Literatur⁴⁵⁾ verlief die Reaktion hinsichtlich Reaktionszeit, Umsatz und Selektivität uneinheitlich und kaum reproduzierbar (Tab.6, S.31). Auch färbte sich die Reaktionslösung mit fortschreitendem Umsatz gelb. Bei der anschließenden destillativen Aufarbeitung konnte neben unlöslichen Polymeren ein weiteres Produkt isoliert werden, dessen Massenspektrum die Konstitution eines C₁₂H₁₂D₂O₆-Isomeren (M = 288; u.a.: 257, M⁺-CH₃O, 10%; 229, M⁺-COOCH₃, 100%) nahelegt. Teilweise sank die Geschwindigkeit der Deuterium-Aufnahme so drastisch, daß nur durch Zugabe von frischem Katalysator eine weitere Steigerung des Umsatzes erreicht werden konnte.

Zur Verbesserung von Ausbeuten und Selektivität wurde die Deuterierung mit unterschiedlichen Katalysatoren und Lösungsmitteln durchgeführt. Verschiedene Katalysatoren wurden entweder gekauft oder nach Literaturangaben^{46-b)} frisch hergestellt. Reproduzierbare Ergebnisse ergaben sich nur bei Verwendung von D₂O als Deuteriumquelle (Tab.6 Ansätze 25-29). In diesen Fällen wurde Deuteriumgas durch Zugabe von D₂O (D-Gehalt >98%) zu metallischem Natrium in einem Zweihalskolben entwickelt und in einer Gasbürette aufgefangen. Durch Verwendung eines frisch hergestellten Lindlar-Katalysators (10% Pd auf CaCO₃ mit 5% Pb) in Essigester kann nach diesem Verfahren 1.2-Dideuteromaleinsäuredimethylester in 90% Ausbeute dargestellt werden. Als Nebenprodukte findet man etwa 3% Fumarsäuredimethylester-d₂ sowie 0.5-3% Bernsteinsäuredimethylester-d₄. Höhermolekulare Nebenprodukte beobachtet man nicht. Der Katalysator kann nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Essigester ohne nennenswerten Verlust an Selektivität erneut eingesetzt werden.

¹H-NMR (60MHz, CCl₄, TMS): δ = 3.45 ppm (6H), 5.8 ppm (<0.1 H)

Massenspektrum:

u.a. m/e = 146 (M⁺, 3.9%); 115 (M⁺-OCH₃, 100%); 87 (115-OCH₃, 56%); 59 (CH₃COO⁺, 42%).

(2) a :^{45a)}

4 g (27 mmol) Maleinsäuredimethylester-d₂ werden in 40 ml Wasser mit 1.5 ml 1.5 M Salpetersäure 6 h am Rückfluß gekocht. Die Lösung engt man auf ca. 10 ml ein, extrahiert erschöpfend mit Ether und trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Ethers bleiben 2.2 g Produkt zurück. Dieses zeigt das für Maleinsäure-d₂ in der Literatur⁴⁵⁾ beschriebene Massenspektrum und wird ohne weitere Reinigung zur Dehydrtisierung eingesetzt.

Ausbeute an Rohprodukt : 70%

(2) b :⁴⁷⁾

12g (82 mmol) Maleinsäuredimethylester-d₂ werden unter Zusatz einer Spatelspitze Hydrochinon mit 22 g Ameisensäure (100%) und 1ml konzentrierter Schwefelsäure 4.5 h auf 80-90°C erwärmt. Der entstehende Ameisensäuremethylester (Sdp. 36°C) wird dabei über eine kurze Vigreux-Kolonne kontinuierlich abdestilliert. Nach Abkühlen der Lösung entfernt man

überschüssige Amelsensäure bei reduziertem Druck, löst den Rückstand in 100 ml Ether, wäscht mit wenig ges. Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Entfernen des Ethers läßt Maleinsäure-d₂ als kristalline Substanz zurück. Ausbeute: 8.5 g (88% d.Th.)

Schmp.: 52-53°C

Durch Vergleich der Signalintensitäten der Säureprotonen und der olefinischen Wasserstoffe im ¹H-NMR-Spektrum läßt sich der Deuterierungsgrad der Verbindung zu 94% bestimmen, der massenspektroskopisch ermittelte Gehalt betrug 93.7% (88.2% d₂, 10.1% d₁, 1.7% d₀).

Das Massenspektrum der Verbindung ist identisch mit dem der Literatur⁴²⁾.

¹H-NMR (60MHz, DMSO-d₆):

δ / ppm = 6.3 (0.12 H), 12.5 (2 H)

Aus der Analyse der ¹H-NMR-spektroskopischen Daten der Verbindung sowie durch Verseifung des deuteriumfreien Maleinsäureesters kann eine Bildung von Fumarsäure während der Reaktion durch Isomerisierung ausgeschlossen werden.

Umestern des Maleinsäureesters mit in situ erzeugtem Trimethylsilyljodid⁴³⁾ und Hydrolyse des Silylesters, führt, durch bei der Reaktion entstehende Spuren von elementarem Jod, zur Fumarsäure als Isomerisierungsprodukt.

(3) In einer Sublimationsapparatur werden 9 g (76 mmol) der deuterierten Maleinsäure 80-d₂ mit 27 g P₂O₅ innig vermischt und bei 60-80°C im Ölpumpenvakuum (0.1 mm) erwärmt. Maleinsäure-d₂ sublimiert dabei in Form weißer Nadeln vom Schmelzpunkt 53°C. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der Literatur⁴²⁾.

Ausbeute: 7 g (92 %)

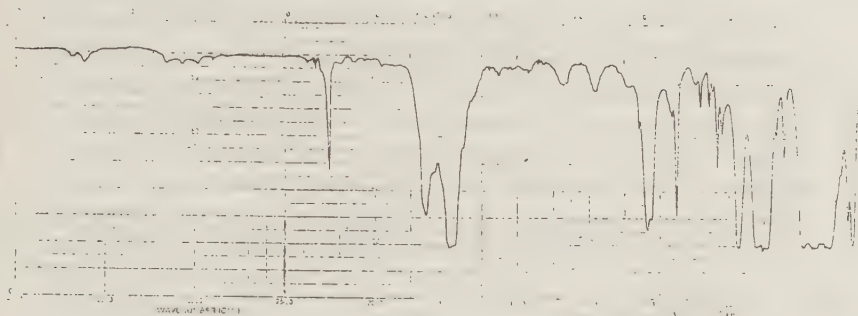
Der massenspektroskopisch bestimmte D-Gehalt entspricht dem der eingesetzten Deuteromaleinsäure (93.7, s.Tab.5 S. 32)

IR: (KBr)

u.a.

1860, 1780 (C=O), 1235, 1150, 970

Abb. 45 : IR-Spektrum (CDCl₃) von MSA-d₂ 81-d₂



MS: u.a.

m / e = 100 (M⁺, 14%); 56 (M⁺-CO₂, 100%); 44 (CO₂⁺, 24%).

6.3.8.10 1,2-Dideutero-cyclobut-3-en-1,2-dicarbonensäure-anhydrid 72-d₂²⁷⁾

In einer 500 ml Bestrahlungsapparatur mit wassergekühltem, vakuumummanteltem Lampenschacht aus Pyrexglas und integriertem Gaseinleitungsrohr mit Fritte kühlt man, während Stickstoff hindurchgeleitet wird, eine Lösung von 6 g (60 mmol) MSA-d₂ und 3.5 g Benzophenon in 400 ml abs. Aceton auf -50°C (im Kryostaten). Die Lösung wird bei -50 bis -45°C mit Acetylen gesättigt und anschließend mit einer Quecksilberdampfampe (Phillips HPK 125 W) bei dieser Temperatur bestrahlt. Von Zeit zu Zeit entnimmt man Proben und analysiert diese gaschromatographisch. Nach vollständigem Umsatz der Maleinsäure (10 h) läßt man über Nacht auf Raumtemperatur kommen und vertreibt überschüssiges Acetylen durch Einleiten von Stickstoff. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer auf ca. 50 ml eingeeengt und anschließend in 100 ml Hexan eingerührt. Dabei fällt 73-d₂ als gelblich kristallines Produkt an. Zur weiteren Reinigung wird der Feststoff auf eine mit Florisil gefüllte Säule (ϕ = 2.5 cm, h = 15 cm) gegeben und mit abs.Ether ausgewaschen. Man erhält aus der etherischen Lösung das Anhydrid in Form weißer Kristalle vom Schmelzpunkt 86°C. Ausbeute : 6.54 g (86.5%).

Der aus der relativen Signalintensität von olefinischen und allylischen Wasserstoffen ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Deuteriumgehalt betrug 87-93%. Der massenspektroskopisch bestimmte D-Gehalt entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit dem der Ausgangsverbindung.

GC-Bedingungen: Säule B, Säulentemp. 120°C

t_R MSA = 2.30 min t_R PMSOPB = 28 min

$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, Aceton- d_6)

δ / ppm = 4.15 (s, 0.141H, 1-H, 4-H); 6.55 (s, 3-H, 4-H)

$^2\text{H-NMR}$: (400 MHz, Aceton, CDCl_3 als Standard)

δ / ppm = 4.15 (s, 1-D, 2-D)

IR: (KBr)

u.a. 1790, 1860 (C=O); 1645 (C=C) cm^{-1}

MS: u.a.

m / e = 126 (M^+ , 0.18%); 82 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2$, 13%); 54 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2 - \text{CO}$, 100%).

Abb. 46: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (80 MHz, Aceton- d_6) von 72- d_2

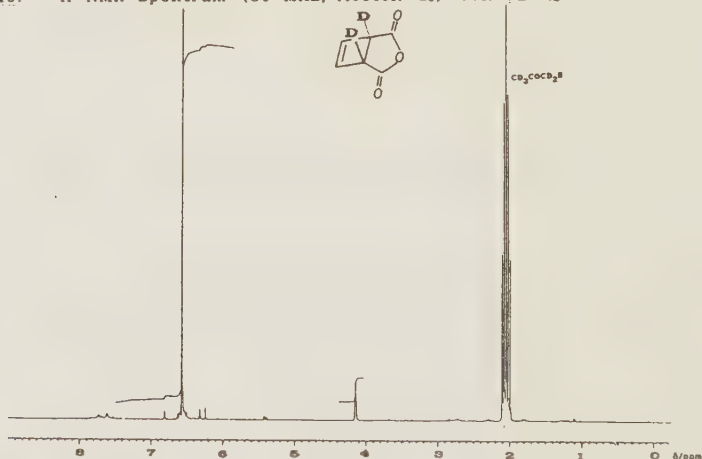
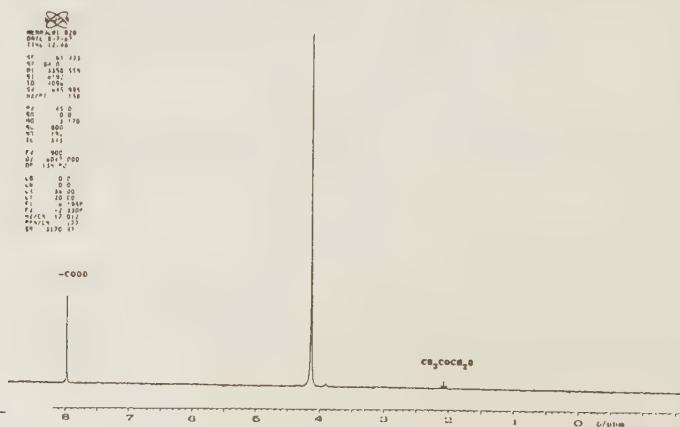


Abb. 47: $^2\text{H-NMR}$ -Spektrum (61.4 MHz, Aceton) von 72- d_2



6.3.8.11 2.3.5.6-Tetradeutero-bicyclo[2.2.0]hexan-2.3.5.6-tetracarbonsäure-bisanhydrid 73-d₄⁹⁷⁾

1.86 g (14.8 mmol) 72-d₂, 1.48 (14.8 mmol) MSA-d₂ und 1.2 g Benzophenon werden in 100 ml abs. Aceton gelöst und in einer Belichtungsapparatur aus Pyrexglas mit wassergekühltem Lampenschacht und Kühlmantel mit einer Quecksilberdampflampe (Phillips HPK 125 W) bestrahlt. Durch die Apparatur wird ein stetiger N₂-Strom geleitet und die Durchflußmenge der Kühlung so eingestellt, daß eine Temperatur von 18°C nicht überschritten wird. Der Umsatz wird gaschromatographisch verfolgt (s.o.). Nach 12 h Belichtung ist alles MSA-d₂ verbraucht und die Lösung wird auf ca. 20 ml eingengt. Diese Lösung wird langsam zu 100 ml siedenden Ether gegeben, worauf das Bisanhydrid ausfällt. Man läßt den Ether abkühlen, filtriert das Reaktionsprodukt ab, wäscht mit wenig kaltem Ether und schließlich mit Pentan. Trocknen im Exsiccator ergibt 2.2 g 73-d₄ (66% d.Th.).

Wird bei der Aufarbeitung mit feuchtem Ether gearbeitet, so ist das Produkt bereits mit der Carbonsäure verunreinigt.

Die zu den Carbonylgruppen α -ständigen Wasserstoffe (2-,3-,5-,6-H) und die Brückenkopfprotonen 1-H und 7-H liefern im ¹H-NMR Spektrum jeweils ein Singulett, aus deren Integrationsverhältnis der Deuteriumgehalt der Verbindung zu 90-95 % bestimmt werden kann. Die massenspektroskopische Analyse liefert einen Wert von 91.3% (71.3% d₄, 15.2% d₃, 9.7% d₂, 3.2% d₁, 0.6% d₀)

¹H-NMR: (80 MHz, DMSO-d₆)

δ / ppm = 3.15 (s, 2.0H, 1-H, 4-H), 3.95 (s, 0.15H, 2-,3-,5-,6-H).

²H-NMR: (61.4MHz, DMSO)

δ / ppm = 3.95 (s, 2-D, 3-D, 5-D, 6-D).

IR: (KBr)

u.a. 1840, 1780 (C=O); 1380, 1240, 1195, 1020, 990 cm⁻¹.

MS:

u.a. m / e = M⁺ fehlt; 182 (M⁺-CO₂, 1%); 154 (M⁺-CO₂-CO, 1.4%);
82, 81, 80, 79, 78 (C₆H₂D₄⁺, 100%, C₆H₃D₃⁺, 38%, C₆H₄D₂⁺, 17%,
C₆H₅D₁⁺, 6.5%, C₆H₆⁺, 1.5%); 55 (33%);

6.3.8.12 2.3.6.6.-Tetradeutero-bicyclo[2.2.0]hexa-2.5-dien 45-d₄

Methode A

Entsprechend der Vorschrift²⁹⁾ zur Darstellung von Dewar - Benzol aus dem Photoanhydrid 60 wird das Bisanhydrid 73-d₄ in der im Abschnitt 6.3.3 beschriebenen Elektrolysezelle oxydativ decarboxyliert. Dazu löst man in der Wärme 1g (4.4 mmol) des Bisanhydrids unter Zusatz von Triethylamin in 10 ml Wasser und überführt die Lösung mit 100 ml Pyridin in die Elektrolysezelle. Bei -10 bis -15°C wird elektrolysiert, bis keine CO₂-Entwicklung mehr zu beobachten ist. Die Aufarbeitung der Elektrolyselösung erfolgt wie beschrieben durch Extraktion mit Pentan und Auswaschen des Pyridins mit Kupfer(II)-sulfatlösung.

Als Alternative wird bei einigen Versuchen (siehe Tab.8, S.35) die Elektrolyse in Zeitintervallen unterbrochen, aus der Reaktionslösung (Raumtemperatur / 20 Torr) das Produkt mit einem Teil des Lösungsmittels in eine auf -78°C gekühlte Vorlage destilliert und diese Lösung (ca.10 ml) dann mit Pentan und CuSO₄-Lösung aufgearbeitet. Der Rückstand der Destillation kann einer weiteren Elektrolyse unterzogen und - im Falle des unvollständigen Umsatzes der Ausgangsverbindung - zusätzliches Produkt, wie oben beschrieben, entweder durch wässrige oder destillative Aufarbeitung gewonnen werden. Die jeweils erhaltenen Pentanlösungen werden nach dem schon beschriebenen Verfahren (s.6.3.3) gaschromatographisch auf ihren Gehalt an Dewar-Benzol untersucht. Die Ausbeuten an 45-d₄ liegen im Mittel bei 4-6% d.Th.. Als weiteres Produkt der Reaktion werden bei der gaschromatographischen Analyse 0.5-4% Benzol gefunden.

Methode B⁴⁹⁾

1) Die Elektrolyse wird in Methanol analog der Reaktion in Pyridin durchgeführt. Das Triethylammoniumsalz von 73-d₄, gelöst in 100 ml 10 proz. wässrigem Methanol und 10 ml Pyridin, wird bei -10°C und einer Spannung von 26 V (330 mA Anfangsstrom) bis zur Beendigung der Gasentwicklung elektrolytisch zersetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung findet man nur Benzol in etwa 10% Ausbeute; Dewar-Benzol läßt sich gaschromatographisch nicht nachweisen.

2) Nach einer Vorschrift⁴⁸⁾ zur Decarboxylierung von 3,4-Dicarbomethoxycyclobutan-1,2-dicarbonsäure werden 0.5 g (2.2 mmol) der durch Hydrolyse von 73-d₄ in siedendem H₂O, nach Abdampfen und Trocknen kristallin dargestellten Tetracarbonsäure mit 1 mmol NaOH (1.0 ml 1 N Lösung) in 50 ml Methanol bei -20°C / 120 V elektrolysiert. Der pH-Wert der Reaktionslösung steigt im Verlauf der Reaktion von ca. 2 auf 6 an. Nach der üblichen Aufarbeitung ergibt die gaschromatographische Analyse 2% 45-d₄ neben 1.5% Benzol.

Methode C

1) Tetra-*n*-butylammoniumperchlorat⁵¹⁾

Elne Lösung von 8.4 g (25 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumbromid in 18 ml H₂O wird mit 2.1 ml (ca. 26 mmol) einer 70-72% igen, wässrigen Perchlorsäure behandelt. Das unlösliche Perchlorat wird abgenutscht, mit kaltem Wasser mehrmals gewaschen und getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester / Pentan erhält man das Salz in Form weißer Kristalle vom Schmelzpunkt 212°C (Lit.: 212.5-213.6°C). Ausbeute: 7.6g (90%)

2) Tetra-*n*-butylammoniumtetrafluoroborat⁵¹⁾

Tetra-*n*-butylammoniumbromid (8.4g , 25 mmol) in 18 ml Wasser wird mit 3.6 ml (26 mmol) einer HBF₄-Lösung (50% in H₂O) versetzt. Das kristalline Produkt wird abgesaugt, mit kaltem Wasser neutral gewaschen, getrocknet und aus Essigester / Pentan umkristallisiert. Man erhält 5.5 g Produkt (73%) . Schmp. 161°C (Lit.: 162-162.5°C)

3) Die anodische Decarboxylierung der Verbindung 73 gelingt in Gegenwart von Tetra-*n*-butylammoniumperchlorat nach der unter A beschriebenen Metho-de. Man setzt die Verbindung als Triethylammoniumsalz mit einem Überschuß an Triethylamin in 90-95% igem, wässrigem Pyridin in Gegenwart von 0.5 - 1g des Leitsalzes ein. Die Reaktionszeiten bis zum vollständigen Umsatz der Ausgangsverbindung verdoppeln sich dabei gegenüber der Reaktion ohne Leitsalz. Nach der Aufarbeitung kann das Dewar-Benzol in 6-12% Ausbeute neben 0.2-0.8% Benzol gaschromatographisch nachgewiesen werden.

Methode D⁹⁰

Mit Acetonitril als Lösungsmittel kann bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen ausschließlich Benzol in unterschiedlichen Ausbeuten gaschromatographisch nachgewiesen werden.

Eine Zusammenfassung über Ausbeuten und Reaktionsbedingungen der Elektrolyse von 73 bzw. 73-d₄ gibt die Tabelle 8 auf Seite 35.

6.3.8.13. 1.3.4.6-Tetradeutero-9.9-dimethyl-7.8-diaza-tricyclo [4.3.0.0^{2,3}] nona-3.7-dien 51-d₄

Eine Lösung von Tetradeutero-Dewar-Benzol 45-d₄ in Pentan wird in der Kälte (ca.-40°C) mit der 1-1.5 fachen Menge an 2-Diazopropan in Ether versetzt. Im Kühlschrank bei -20°C läßt man die Lösung bis zur Entfärbung stehen (je nach Konzentration der Lösung 2-3 Tage). Bei einer Temperatur von 0-10°C und unter reduziertem Druck (100-200 Torr) wird dann das Lösungsmittel über eine 25 cm Vigreux-Kolonne mit aufgesetztem, trocken-eisgekühltem Dephlegmator (Rücklaufverhältnis 5:1) abdestilliert. Nicht umgesetztes Ausgangsprodukt destilliert dabei mit dem Pentan über und kann erneut zur Reaktion eingesetzt werden. Der Rückstand wird in 1 ml Hexan aufgenommen, im Ölpumpenvakuum Kurzweg-destilliert und gaschromatographisch analysiert. Die Verbindung 51-d₄ läßt sich, neben Acetonazin, durch gaschromatographischen Vergleich mit dem undeuterten Diazopropanaddukt 51 nachweisen (GC Bedingungen siehe 6.3.5). Bisaddukte werden unter diesen Reaktionsbedingungen im Rückstand nicht gefunden. Durch präparative Gaschromatographie (Bedingungen siehe 6.3.5) kann die Verbindung rein isoliert werden. Zur Vermeidung von Substanzverlusten durch katalytische Effekte bei der gaschromatographischen Reinigung erwies es sich als äußerst nützlich, Säule, Injektor und Detektorsystem mit Hexamethyldisilazan zu konditionieren.

Nicht umgesetztes, deuteriertes Dewar-Benzol enthaltende Destillate aus mehreren Ansätzen (ca.250 ml) werden vereinigt und durch Spaltrohrdestillation aufgearbeitet. Man benutzt eine 40 cm Spaltrohrkolonne, deren Kolonnenkopf über einen Kryostaten auf -5°C gekühlt wird. Der Druck im System wird mit Hilfe eines Vakuumkonstanthalters so eingestellt, daß das Pentan bei

einem Rücklaufverhältnis von ca. 10:1 langsam überdestilliert. Die so auf etwa 50 ml eingeeengte Lösung wird nach dem Umkondensieren gaschromatographisch auf ihren Gehalt an Dewar-Benzol untersucht und mit der entsprechenden Menge an 2-Diazopropan umgesetzt. Auf diese Weise können aus 56 mg des Dewar-Benzols (GC-Analyse) durch mehrmalige Umsetzung mit 2-Diazopropan nach gaschromatographischer Reinigung im Mittel 10-15 mg der Diazaverbindung gewonnen werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 9.6-14.4 % d.Th.

Der Deuteriumgehalt der Verbindung wird durch Vergleich der relativen Signalintensitäten in den ^1H -NMR- und ^2H -NMR-Spektren von 51 und 51-d₄ bestimmt (Abb.1, Abb.4, Abb.5, Tab.9 S.37).

6.4. Photolysen der Dewarbenzol-Diazopropanaddukte 51 und 51-d₄ und thermische Eigenschaften der Photoprodukte

6.4.1 Photolyse von 51 und 51-d₄

a) 5 mg der Diazaverbindung 51 werden in 0.5ml entgastem und argongesättigtem Deuteriochloroform gelöst und in einem Quarz-NMR-Röhrchen bei 0°C mit einer Quecksilberdampfampe (Phillips HPK 125 W) bestrahlt. Als Bestrahlungsapparatur dient ein mit Methanol gekühlter Lampenschacht aus Quarzglas. Die Lösung beginnt sich nach einiger Zeit orangebraun zu verfärben. Nach 2 Stunden wird die Reaktion abgebrochen. Die ¹H-NMR-spektroskopische und gaschromatographische Analyse der Photolysemischung zeigt, daß bei der Bestrahlung höhermolekulare neben geringen Mengen von C₉-isomeren Verbindungen gebildet werden. Eine weitere Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte wegen der geringen Ausbeute nicht.

b) 350 nm Photolyse

In einem Rayonet Photoreaktor (Southern New England Ultraviolet Company) wird die Bestrahlung der Diazaverbindung 51 in verschiedenen Lösungsmitteln direkt und sensibilisiert durchgeführt. Dazu werden Mengen von 5-10 mg der Diazaverbindung in 0.5-1 ml des Lösungsmittels aufgenommen und im NMR-Röhrchen im Zentrum des Photoreaktors bestrahlt. Zur Vermeidung katalytischer Effekte werden die NMR-Röhrchen vorher mit Trimethylamin desaktiviert oder mit Hexamethyldisilazan silanisiert. Bei den Photolysen unterhalb 25°C werden die Proben innerhalb eines mit Methanol thermostatisierten Quarzschachtes, der im Zentrum des Photoreaktors aufgehängt ist, bestrahlt. Die Reaktion wird ¹H-NMR-spektroskopisch und/oder gaschromatographisch verfolgt. Als einziges niedermolekulares Produkt wird der Tri-cyclus 52 beobachtet und anhand seines ¹H-NMR-Spektrums identifiziert. Die Tabelle 46 zeigt die Ausbeute an Kohlenwasserstoff 52 in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen anhand repräsentativer Beispiele. Nach vollendeter Reaktion (je nach Konzentration 3-16 h) wird die Verbindung 52 durch Kurzwegdestillation im Ölpumpenvakuum von den höhermolekularen Verunreinigungen getrennt und gaschromatographisch vom Lösungsmittel befreit. Die Ausbeute von 52 nach der Trennung beträgt im günstigsten Fall etwa 15% bezogen auf die Diazaverbindung.

Tab. 46: Abhängigkeit der Ausbeute an 52 von den Reaktionsbedingungen bei der Photolyse von 51 (350 nm)

Lösungsmittel	T [°C]	Konz. an 51 [%]	Ausbeute* an 52 [%]
Benzol-d ₆	25	1 - 2	38 - 41
Aceton-d ₆	-20	3	26
CDCl ₃ / PhCOPh	-17	1	32 ^{a)}
Pentan	25	0.3	50
Cyclohexan	5	0.5	45
t-BuOMe	25	0.5	32

* Die Ausbeute wurde gaschromatographisch bestimmt.

^{a)} ¹H-NMR Analyse

GC-Bedingungen:

analytisch : Säule D ; 90°
 $t_{R.52} = 2.6$ min, $t_{R.51} = 13$ min
 präparativ : Säule K ; 30° Säulentemp.; Injektor u.
 Detektortemp. 70°C
 $t_{R.52} = 4$ min

3,3-Dimethyl-anti-tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]hept-6-en 52 :

¹H-NMR : (400 MHz, Benzol-d₆) siehe Abb. 6, S 41

δ / ppm = 0.89 (s, 3H, 3t-CH₃); 1.1 (s, 3H, 3c-CH₃); 1.6 (bd, 2H, 2-H, 4-H, J_{1,2} ≈ 1Hz); 2.85 (m, 2H, 1-H, 5-H); 6.34 (m, 2-H, 6-H, 7-H).

Struktur und Zuordnung der Signale erfolgt durch Vergleich mit den spektroskopischen Daten des Stammsystems⁵⁵).

c) Photolyse von 51-d₄

Die photochemische Stickstoffabspaltung aus 51-d₄ erfolgt analog der Reaktion der deuteriumfreien Verbindung 51 bei 350 nm im Rayonet Reaktor. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur in silanisierten NMR-Röhrchen durchgeführt, als Lösungsmittel wird Cyclohexan benutzt. Die gaschromatographische Aufarbeitung erfolgt wie bei der Darstellung von 52 beschrieben. Der deuterierte Tricyclus 52-d₄ wird als einziges flüchtiges Produkt in ca 10 % Ausbeute gewonnen.

2,4,6,7-Tetradeutero-3.3-dimethyl-anti-tricyclo[3.2.0.0^{2,4}] hept-6-en 52 :

¹H-NMR : (80 MHz, Benzol-d₆) siehe Abb. 7, S.42

δ / ppm = 0.89 (s, 3H, 3t-CH₃); 1.1 (s, 3H, 3c-CH₃);
2.85 (s, 2H, 1-H,5-H).

²H-NMR : (400 MHz, Cyclohexan, C₆D₆ als Standard) siehe Abb.8, S.42

δ / ppm = 1.68 (s, 2-D, 4-D) 6.45 (s, 6-D, 7-D);

Die Bestimmung des D-Gehaltes erfolgte wiederum durch Vergleich der relativen Signalintensitäten der unterschiedlichen Protonen in den ¹H-NMR- bzw. ²H-NMR-Spektren von 52 und 52-d₄

6.4.2 Thermolyse der Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]hept-6-ene 52 und 52-d₄

a) Thermisches Verhalten von 3.3-Dimethyl-tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]hept-6-en 52

Mengen zwischen 5 und 15mg des Kohlenwasserstoffs 52 werden in Deuterobenzol gelöst und unter Zusatz von Triethylamin (5%) in sorgfältig desaktivierten NMR-Röhrchen auf die gleiche Weise thermolysiert, wie dies im Abschnitt 6.2. beschrieben ist. Nach 35 min bei einer Temperatur von 150°C ist etwa die Hälfte der Ausgangssubstanz verbraucht (¹H-NMR). Sobald das Ausgangsprodukt vollständig umgesetzt ist, werden die Proben ¹H-NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch analysiert. Man findet als Produkte der Thermolyse zwei Verbindungen 92 und 93 im Verhältnis 42 : 58. Nach präparativer gaschromatographischer Trennung lassen sich diese anhand ihrer bekannten ¹H-NMR-spektroskopischen Daten als 4.4-Dimethylbicyclo[3.2.0]hepta-2.6-dien 93³⁶⁾ und 7.7-Dimethylcycloheptatrien 92³⁷⁾ identifizieren.

GC-Bedingungen:

analytisch:	Säule E ;	Säulentemp. 60°C
	τ_{R92} = 9 min,	τ_{R93} = 8 min τ_{R92} = 10.5 min.
präparativ:	Säule J ;	Säulentemp.: 60°C ; 40 ml/min
	τ_{R93} = 9.5 min ;	τ_{R92} = 13.5 min.

b) Thermolyse von 2.4.6.7-Tetradeutero-3.3-dimethyl-tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]hept-6-en 52-d₄

Jeweils etwa 5 mg der Tricycloheptene 52 und 52-d₄ werden in 0.5 ml abs. Deuterobenzol gelöst und nach der bereits beschriebenen Methode entgast, in NMR-Röhrchen abgeschmolzen und im Autoklaven bei 140° C 105 min. lang thermolysiert. Das Produktverhältnis wird anschließend jeweils gaschromatographisch bestimmt, die deuterierten Produkte werden gaschromatographisch abgetrennt (GC Bedingungen siehe unter a)) und ¹H-NMR-spektroskopisch auf ihren Deuteriumgehalt hin untersucht. Die Bestimmung des D-Gehaltes in den Produkten 92-d₄ und 93-d₄ erfolgt ¹H-NMR-spektroskopisch aus dem Vergleich der relativen Signalintensitäten der einzelnen Wasserstoffe in den Spektren der markierten und unmarkierten Verbindungen (s.S.44 ff.Tab.11.

Abb.9, Abb.10 und Tab.12, Abb.11,Abb.12). Deuteriumspektren wurden wegen der geringen Substanzmenge nicht aufgenommen.

Tab. 47. Produkte der thermischen Umlagerung von 52 und 52-d₄ im NMR-Versuch.

140°C ; 105 min	BHD	:	CHT
52	57	:	43
52-d ₄	59.5	:	40.5

BHD: 93 bzw. 93-d₄ ; CHT: 92 bzw. 92-d₄

c) Bestimmung des Deuteriumisotopeneffektes bei der Thermolyse von 52

Durch Lösen von jeweils 3 mg der tricyclischen Kohlenwasserstoffe 52 und 52-d₄ in jeweils 0.5 ml abs. Benzol stellt man zwei Stammlösungen her, die nach der Zugabe von 3 µl Indan als Standard wie in Abschn. 6.2 beschrieben entgast werden. Jeweils 20 µl dieser Lösungen thermolysiert man in deaktivierten, abgeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen im Inneren eines thermoisatisierten GC-Ofens. Proben der deuterierten und deuteriumfreien Verbindung werden parallel umgesetzt, gleichzeitig entnommen und unverzüglich gaschromatographisch analysiert.

GC-Bedingungen : Säule D ; Säulentemp.: 60°C

t_{R52} = 5.9 min; t_{R93} = 4.4 min; t_{R92} = 9.5 min

t_{Indan} = 14.3 min

Die Tabellen 13 und 14 (s.S.48) zeigen den zeitlichen Verlauf der Produktkonzentrationen bei der thermischen Umlagerung von 52 sowie 52-d₄ bei 111.1°C. Da die Ausgangsverbindungen - als Folge der in geringem Umfang bei der GC-Reinigung erfolgenden Umlagerung - geringfügig mit den Umlagerungsprodukten verunreinigt waren, wurden zur Ermittlung des genauen Produktverhältnisses die auf Standard normierten GC-Flächen der einzelnen Verbindungen korrigiert (s. Tab.13,Fußnote ^{a)}). Die Abnahme der Tricyclo-

heptene folgte einem Zeitgesetz 1.Ordnung (Regressionskoeffizienten : $r_{52} = -0,999936$; $r_{52-d_4} = -0,999898$). Aus dem zeitlichen Konzentrationsverlauf von 52 bzw. 52-d₄ sowie aus den Produktverhältnissen der entsprechenden Bicyclo[3.2.0]heptadiene und Cycloheptatriene lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten und die K_u/K_D Werte für die Abnahme von 52 bzw. die Bildung von 92 und 93 bestimmen (Tab.15,S.49).

$$K_1 = K / (1+1/P); \quad k_2 = K / 1+P \quad P = [\text{BHD}] / [\text{CHT}]$$

K : Abnahme von 52 bzw. 52-d₄ K₁ : Bildung von 93 bzw. 93-d₄
K₂ : Bildung von 92 bzw. 92-d₄

6.5. Darstellung und thermische Eigenschaften von 2,3-Epoxybicyclo[2.2.0]hexa-5-en (Dewarbenzoxoxid) 108

6.5.1 Darstellung von 108²³⁾

Eine Lösung von ca. 150 mg Dewarbenzol in 100 ml Pentan werden durch Destillation an einer Spaltrohrkolonne (0°C, 350 Torr) auf 12 ml eingeeengt. Der Gehalt an Dewarbenzol wird gaschromatographisch mit Cyclohexan als internem Standard zu 0.15 mmol/ml bestimmt. 3 ml dieser Lösung (0.46 mmol an Dewarbenzol) werden in einem 25 ml Schlenkgefäß unter Argon mit 70 mg (0.4 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure versetzt und mit Ether bis zur vollständigen Lösung aufgefüllt. Man rührt über Nacht unter Argon und kondensiert die flüchtigen Anteile der Reaktionsmischung nach Abfiltrieren des Niederschlags in eine Kühlfalle. Die gaschromatographische Analyse des Produktes (Säule A, 90°C Säulentemp.) zeigt die Verbindung 108 als Hauptprodukt neben etwa 3% nicht näher identifizierten Nebenprodukten. Durch präparative Gaschromatographie (Säule J, Säulentemp. 85°C, Detektortemp. 90°C, Injektortemp. 100°C, Flow ca.60ml/min) läßt sich 108 rein darstellen.

$$t_{r108} = 7.23 \text{ min}$$

Ausbeute (gaschromatographisch) : 70% (Lit²³⁾: 75%)

108 wurde durch Vergleich seiner ¹H-NMR-spektroskopischen Daten mit denen der Literatur²³⁾ als Dewarbenzoxoxid identifiziert .

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, Benzol- d_6), siehe Abb.13, S.56

δ / ppm = 3.10 (m, 2H, 1-H, 5-H);
 3.65 (d, 2H, 2-H, 4-H ; $J_{4,5} = J_{1,2} = 3\text{Hz}$);
 5.95 (t, 2H, 6-H, 7-H; $J = 1.5\text{ Hz}$)

6.5.2 Thermolyse von 108

Eine 1% ige Lösung von Dewarbenzoxoxid 108 in abs. Deuterobenzol wird mit ca 5% Triethylamin versetzt, entgast, in Portionen von jeweils 20 μl in desaktivierte Schmelzpunktröhrchen gefüllt und abgeschmolzen. Die Proben werden im GC-Ofen thermolysiert und anschließend gaschromatographisch analysiert. Als Produkte der Umlagerung lassen sich 2-Oxabicyclo[3.2.0]hepta-3.6-dien 109 sowie Benzoxoxid-Oxepin 41a,b (im Verhältnis 6 : 1) durch Retentionszeitenvergleich mit auf unabhängigem Weg dargestelltem Material^[64] nachweisen.

GC-Bedingungen:

Säule D ; Säulentemp.: 60°C

$t_{R109} = 2.9\text{ min}$; $t_{R108} = 4.5\text{ min}$; $t_{R41a,b} = 4.7\text{ min}$

Die Geschwindigkeitskonstante k läßt sich aus der zeitlichen Konzentrationsabnahme von 108 (Tab.48,49) nach dem kinetischen Ansatz für eine irreversible Reaktion 1.Ordnung bestimmen. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 können dann mit Hilfe des Produktverhältnisses $P = [109]:[41a,b]$ berechnet werden.

Wiederum war aufgrund der geringen thermischen Stabilität des Tricyclus das Ausgangsmaterial mit geringen Mengen der Thermolyseprodukte verunreinigt. Zur Bestimmung des genauen Produktverhältnisses 109 : 41a,b wurden die Werte daher entsprechend korrigiert.

Zum Vergleich haben wir unter gleichen Bedingungen eine 1% ige Lösung von Oxa-bicyclo[3.2.0]heptadien thermolysiert. Die daraus ermittelte Geschwindigkeit für die Umwandlung von 109 in Benzoxoxid-Oxepin 41a,b beträgt $1.8 \cdot 10^{-4}\text{s}^{-1}$ bei 122.3°C.

Tab. 48 : Zeitlicher Verlauf der Produktzusammensetzung bei der Thermolyse von Dewarbenzoxolid 108 (T = 122.3°C).

Zeit	108	109	109 _{korrr.^{a)}}	41a,b	109/41a,b
[s]	[%]	[%]	[%]	[%]	
0	99.73	0.27	0	0	-
900	68.82	4.15	3.87	27.03	0.1432
2700	34.58	9.19	8.92	56.23	0.1586
6120	8.53	12.47	12.19	79.01	0.1543
8940	2.77	13.52	13.25	83.71	0.1582

$$a) F_{l.korr} = F_{l.norm(t)} - F_{l.norm(t=0)}$$

$$k_{108 \rightarrow 41a,b+109} = (4.00907 \pm 0.039) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad r = -0.999906$$

$$P = 0.1536 \pm 0.007$$

Tab. 49 : Zeitlicher Verlauf der Produktzusammensetzung bei der Thermolyse von Dewarbenzoxolid 108 (T = 132.0°C).

Zeit	108	109	109 _{korrr.^{a)}}	41a,b	109/41a,b
[s]	[%]	[%]	[%]	[%]	
0	99.72	0.28	0	0	-
900	43.52	8.04	7.75	48.45	0.1600
1800	15.66	11.71	11.42	72.63	0.1573

$$a) F_{l.korr} = F_{l.norm(t)} - F_{l.norm(t=0)}$$

$$k_{108 \rightarrow 41a,b+109} = (1.02824 \pm 0.062) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad r = -0.9982$$

$$P = 0.1587 \pm 0.002$$

Tab. 50 : Zeitlicher Verlauf der Produktzusammensetzung bei der Thermolyse von Oxa-bicyclo[3.2.0]heptadien 109 .

Temperatur [°C]	Zeit [s]	109 [%]	41a,b [%]
	0	100.0	0
122.3	12240	97.71	2.09
132.0	4800	97.50	2.50

Die Temperaturabhängigkeit der für die Abnahme von 108 bestimmten Geschwindigkeitskonstanten unter Berücksichtigung der aus $^1\text{H-NMR}$ -Messungen bestimmten Werte⁶³⁾ liefert die Aktivierungsparameter der Reaktion.

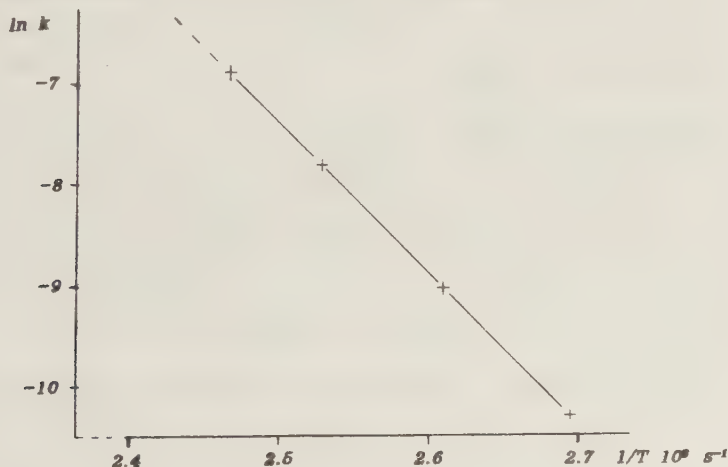
Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei der Thermolyse von 108: (s.Tab.17, S.57)

$$E_a = 29.592 \pm 0.331 \text{ kcal/mol} \quad A = 0.9336 \cdot 10^{13} \pm 4.137 \cdot 10^{12}$$

$$r^2 = 0.99975$$

Abb. 50 :

Arrheniusauftragung $\ln k = f(1/T)$ für die Abnahmegeschwindigkeit von 108



6.6 Thermolyse der Diazaverbindungen 51 und 51-d₄

6.6.1 NMR-Versuche

a) Thermolyse von 51 :

5-10 mg der Diazaverbindung 51 werden in 0.4 ml abs. Deuterobenzol gelöst und in ein desaktiviertes* NMR-Röhrchen überführt. Die Probe wird dann wie beschrieben (siehe 6.2.) entgast, eingefroren und abgeschmolzen. Im elektrisch beheizten Autoklaven erhitzt man die Proben auf 140-150°C. Der Thermolyseverlauf kann ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt werden (Tab.18, S.61, Vers.1,7 u. 8). Edukt und Produkte sind aufgrund der charakteristischen und deutlich getrennten Methylsignale (Abb.14, S.62) ¹H-NMR-spektroskopisch unterscheidbar. Nachdem die Ausgangssubstanz vollständig umgesetzt ist, wird die Probe gaschromatographisch** analysiert. ¹H-NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch lassen sich ausschließlich zwei Reaktionsprodukte 92 und 117 nachweisen, die einerseits durch Retentionszeitenvergleich mit authentischen Proben, zum anderen nach gaschromatographischer Isolierung anhand der ¹H-NMR-Spektren als 7.7-Dimethylcycloheptatrien 92 und Cumol 117 eindeutig identifiziert werden können.

GC-Bedingungen:

Säule E ; Säulentemp. : 90°C

t_{r92} = 7.5 min ; t_{r117} = 8 min ; t_{r91} = 34 min

Säule A ; Säulentemp. : 110°C

t_{r92} = 11.3 min; t_{r117} = 11.9 min; t_{r91} = 27 min

7.7-Dimethylcycloheptatrien 92 :

¹H-NMR : (400 MHz, CDCl₃) siehe Abb. 16, S.64

δ / ppm = 1.0 (s, 6H, 7-CH₃); 5.18 (dt, 2H, 1-H u. 6-H, $J_{1,2}$ = 9.4 Hz); 6.09 (dq, 2H, 2-H u. 5-H, $J_{2,3}$ = 4.4 Hz, $J_{2,4}$ = 2.4 Hz); 6.46 (tt, 2H, 3-H u. 4-H).

* Käufliches C₆D₆ wird zur Entfernung von Säurespuren über LiAlH₄ destilliert (s.6.2).

** Unter Berücksichtigung der unabhängig bestimmten GC-Faktoren (s. 6.6.2)

Isopropylbenzol (Cumol) 117 :

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, Aceton- d_6) siehe Abb.20, S.68

δ : ppm = 1.22 (d, 6H, 7- CH_3 , $J = 7$ Hz); 2.89 (septett, 1H, 7-H, $J = 7$ Hz); 7.15 (m, 1H, 4-H); 7.2 - 7.3 (m, 4H, 2-H, 3-H, 5-H, 6-H).

b) Thermolyse von 51-d₄

Die Thermolyse der D-markierten Diazaverbindung 51-d₄ erfolgt auf die beschriebene Weise in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen mit Benzol- d_6 als Lösungsmittel. Zum Vergleich werden parallel äquivalente Mengen der unmarkierten Verbindung in einem zweiten NMR-Röhrchen im Autoklaven erhitzt. Der Umsatz wird dabei jeweils $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Nachdem etwa 60% der Ausgangsverbindung verbraucht sind, wird die Produktzusammensetzung $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch und - nach dem Öffnen der Proben - gaschromatographisch bestimmt (Tab.18, S.61, Vers.3+4). Die unzersetzte, markierte Diazaverbindung wird gaschromatographisch abgetrennt und zur Analyse des D-Gehalts ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Dabei zeigt sich die Verbindung im Rahmen der Meßgenauigkeit der Integration ($\pm 5\%$) hinsichtlich des Deuteriumgehalts unverändert.

In einem Kontrollexperiment (Tab.16, Vers.5) werden zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit zwei weitere Proben unter gleichen Bedingungen thermolysiert. Die Analyse der Referenzprobe mit unmarkierter Substanz konnte nicht durchgeführt werden, da das NMR-Röhrchen mit der Probe im Autoklaven platzte. Die Produktzusammensetzung der deuterierten Probe wurde gaschromatographisch und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt.

Schließlich wird eine dritte Probe auf die beschriebene Weise thermolysiert (Tab.18, Vers.6). Als Lösungsmittel wird Cyclohexan gewählt. Man thermolysiert, bis die Ausgangssubstanz vollständig umgesetzt ist ($^1\text{H-NMR}$). Das Produktverhältnis wird gaschromatographisch und aus dem Integrationsverhältnis der im $^2\text{H-NMR}$ -Spektrum der Thermolysemischung sauber getrennten Deuteriumsignale erhalten.

Die Deuteriumverteilung in den Produkten der Thermolyse von 51-d₄ erfolgt aus dem Vergleich der relativen Intensitäten in den ¹H- und ²H-NMR-Spektren der jeweiligen markierten und unmarkierten Verbindung. Das Verhältnis der regioisomeren Cycloheptatriene läßt sich daraus unmittelbar ableiten. (siehe S.64 ff, Tab. 19,20,21)

c) Deuteriumisotopeneffekt der Thermolyse von 51 und 51-d₄

Jeweils 5 mg der Diazaverbindungen 51 bzw. 51-d₄ werden in 500 µl abs. Benzol gelöst, mit 5µl Indan als Standard versetzt, entgast und entsprechend der allgemeinen Versuchsbeschreibung (s.7.2) bei 130.5°C und 140°C thermolysiert. Dabei werden die Proben der deuterierten und deuteriumfreien Verbindung jeweils parallel im Ofen thermolysiert, zum gleichen Zeitpunkt entnommen und gaschromatographisch analysiert.

Zur Bestimmung der Konzentrationsverhältnisse der Produkte wurden aus durch Einwaage unabhängig dargestellten Maßlösungen die GC-Faktoren der einzelnen Verbindungen bestimmt. Diese ergeben sich aus der jeweiligen Einwaage G_1 und der gemessenen GC-Peakfläche F_1 der Substanz sowie aus Einwaage und GC-Peakfläche des Standards G_{st} bzw. F_{st} nach :

$$f_1 = \frac{G_1}{F_1} \cdot \frac{F_{st}}{G_{st}}$$

Zur exakten Bestimmung des Konzentrationsverlaufs und der Substanzbilanz werden die prozentualen Anteile der einzelnen Verbindungen , statt auf die Gewichtseinheit, auf ein Mol bezogen. Daraus erhält man bezogen auf Indan als Standard für die Diazaverbindung und Cumol folgende stoffspezifische Korrekturfaktoren :

$$\begin{aligned} f_{91} &= (G_{91} \cdot F_{st} / F_{91} \cdot G_{st}) \cdot M_{117} / M_{91} = 1.0975 \\ f_{91-d} &= (G_{91} \cdot F_{st} / F_{91} \cdot G_{st}) \cdot M_{117-d} / M_{91-d} = 1.1042 \\ f_{121} \approx f_{91} &= G_{117} \cdot F_{st} / F_{117} \cdot G_{st} = 0.9976 \end{aligned}$$

Aus Mangel an Substanz wurde für 92 angenommen , daß die GC Faktoren der isomeren Verbindungen 92 und 117 gleich sind.

Für den zeitlichen Verlauf der thermischen Stickstoff-Abspaltung aus 51 und 51-d₄ ergeben sich damit die in den Tabellen 22-25 (S.70ff.) zusammengestellten Werte. Die zeitliche Abnahme der Diazaverbindung folgt erwartungsgemäß einem Zeitgesetz 1.Ordnung. Aus der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit K und dem Produktverhältnis $P = [\text{Cumol}] / [\text{CHT}]$ lassen sich die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten bestimmen (Tab.26, S.72).

$$K = K_{\text{Cumol}} + K_{\text{CHT}} \quad ; \quad P = \frac{K_{\text{Cumol}}}{K_{\text{CHT}}} \quad ; \quad K_{\text{Cumol}} = \frac{K}{1 + 1/P}$$

$$K_{\text{CHT}} = K_{\text{Cumol}} / P$$

d) Thermolyse von 51 unter Druck

Jeweils 1% ige Lösungen von 52 in Benzol oder Toluol/Benzol 80:20 werden durch Lösen von 5µl der Substanz in 500µl des Lösungsmittels hergestellt. Man fügt etwa die gleiche Menge Indan als Standard hinzu und entgast die Proben wie beschrieben (s.6.2). Danach werden jew. 40µl-Proben unter Argon in Teflonschrumpfschläuche überführt und diese unter Schutzgas abgeschmolzen. Die Thermolyse der Proben innerhalb eines elektrisch thermostatisierten Hochdruckautoklaven erfolgt bei 140°C. Zum Vergleich wird gleichzeitig jeweils eine Probe im Schmelzpunktröhrchen innerhalb des Thermostaten umgesetzt. Aufgrund der konstruktionsbedingten, langen Aufheizphase des Autoklaven erreicht die Druckprobe später die Endtemperatur. Daher ergibt sich dort ein zu niedriger Wert für den Umsatz. In einem Fall (Lauf 2) wurde der Autoklave mit Heißluft thermostatisiert. Dadurch war die Aufheizphase derart verzögert, daß der Umsatz von Druckprobe und Vergleichsprobe etwa 1:10 betrug. Nach dem Abkühlen wurden die Proben entnommen und gaschromatographisch analysiert (Bedingungen s.o.). Die Auswertung erfolgte unter Berücksichtigung der unabhängig bestimmten GC-Faktoren der einzelnen Verbindungen (Tab. 29,S.79).

Um sicherzustellen, daß die Thermolyseprodukte 92 und 117 unter den Reaktionsbedingungen stabil waren, haben wir eine Mischung von 92, 117 und Indan unter identischen Bedingungen thermolysiert. Die Lösung zeigte sich laut GC-Analyse in ihrer Zusammensetzung unverändert (P=14 kbar, 1800 s).

6.7 Versuche zur Darstellung von 4-Methyl-4-carbomethoxy-bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien 109

6.7.1 5-Methyl-6-carbomethoxy-cyclopenta-1,3-dien 132

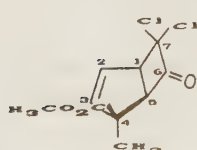
Nach der von Müller und Herberich⁷⁷⁾ sowie Adamsky⁷⁸⁾ beschriebenen Synthese wird der Cyclopentadienester 132 aus Adipinsäuredimethylester in fünf Schritten dargestellt. Die Ausbeute über alle Stufen beträgt 24% d.Th.. Die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung entsprechen den in der Literatur beschriebenen.

6.7.2 4-Methyl-4-carbomethoxy-7,7-dichloro-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on 133

5.23 g (37.9 mmol) Cyclopentadienester 132 mit 6 ml (62.3 mmol) Dichloracetylchlorid in 30 ml Pentan werden unter Argon kräftig gerührt und über einen Zeitraum von 2 h mit 6.45 g (63.7 mmol) Triethylamin versetzt. Über Nacht kocht man am Rückfluß, filtriert dann vom Triethylammoniumsalz ab und wäscht den Filterkuchen mit Pentan. Die vereinigten Pentanlösungen werden vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand über eine 15 cm Vigreux-Kolonne im Vakuum fraktioniert destilliert. Man erhält neben 1.44 g (10.5 mmol) Ausgangsprodukt (Sdp_{0.2}= 50°C) 10.4 g des höher siedenden Produktes 133. Sdp_{0.03}= 81°C

Ausbeute: 10.4 g (61.2% d.Th.)

¹H-NMR: (80 MHz, C₆D₆) siehe Abb.22, S.85

	δ / ppm	Signalform	Zuordnung
	1.00	s; 3H	4-CH ₃
	3.47	d,q; 1H	1-H; J _{1,5} = 7Hz J _{1,2} = 2 Hz
	3.53	s; 3H	4-COOCH ₃
	3.62	d,d; 1H	5-H;
	5.40	d,q; 1H	2-H; J _{2,3} =5.8 Hz
	5.92	d,d; 1H	3-H

IR: (Film) u.a.

3060, 2960, 2940 (C-H); 1790, 1740, (C=O); 1460, 1270,
1140, 800-740 cm^{-1}

MS:

u.a. m / e = 248/250* (M^+ ; 0.4%, 0.3%); 220/222/224* (M^+ -CO;
5%, 3%, 0.5%); 204/206/208* (M^+ -CO₂; 6%, 4%, 0.9%);
189/191/193* (M^+ -COOCH₃; 13%, 8%, 2%); 184/186**
(M^+ -Cl-CHO; 40%, 18%); 185/187** (M^+ -Cl-CO;
57%, 21%); 169/171** (M^+ -Cl-CO₂; 21%, 9%);
161/163/165* (M^+ -COOCH₃-CHO; 100%, 63%, 10%);
157/159** (M^+ -Cl-2CO; 21%, 8%); 125/127** (M^+ -Cl-
COOCH₃-CO; 78%, 25%); 91 (M^+ -2Cl-COOCH₃-CO;
77%); 79 (83%); 77 (51%); 59 (COOCH₃).

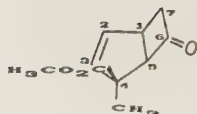
* Cl₂ Isotopenmuster, ** Cl-Isotopenmuster

6.7.3 4-Methyl-4-carbomethoxy-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on 134

Zu einer Suspension von 3g Zinkstaub in 10 ml Eisessig wird unter Kühlung (Eisbad) und kräftigem Rühren eine Lösung von 1g (4 mmol) 133 in 1 ml Eisessig tropfenweise zugegeben. Nach vollständiger Zugabe erhöht man die Temperatur auf 70°C und rührt 1h bei dieser Temperatur nach. Dann läßt man abkühlen, gibt 20 ml Ether hinzu und filtriert. Der Filtrerrückstand wird mit Ether digeriert und die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaHCO₃-Lösung säurefrei gewaschen. Der Ether wird nach dem Trocknen über MgSO₄ abgedampft und das Produkt im Wasserstrahlvakuum destilliert. Nach gaschromatographischer Analyse (Säule B ; Säulentemperatur 120°C, t_R= 8.3 min) fällt das Keton 134 in 93.7% Reinheit an. Es entsteht bei der Reaktion nur ein Isomeres (GC, ¹H-NMR). Zur Bestimmung der spektroskopischen Daten erfolgt eine Reinigung des Produktes durch präparative Gaschromatographie (Säule J; 135°C; t_R= 17 min).

Ausbeute: 0.58 g (80.6% d.TH.)

^1H -NMR : (400 MHz, CDCl_3) siehe Abb.23,S.86



δ / ppm	Signalform	Zuordnung, Kopplungen
1.27	s, 3H	4- CH_3
2.74	dt, 1H	endo 7-H, $J_{7,7} = 17.5$ Hz, $J_{7c,1} = J_{7t,5} = 2.8$ Hz
3.23	qd, 1H	exo 7-H, $J_{7t,1} = 8.5$ Hz
3.50	dq, 1H	1-H
3.13	dt, 1H	5-H
3.18	s, 3H	4- COOCH_3
5.86	AB, 2H	2-H, 3-H, $J_{2,3} \approx 5$ Hz

Die Zuordnung der Signale erfolgt durch Vergleich mit dem Stammsystem sowie ähnlich substituierten Systemen^{79),80)}. Das zweidimensionale ^1H -NMR Spektrum der Verbindung bestätigt die getroffene Zuordnung.

Abb. 51 : ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum von 134 in CDCl_3

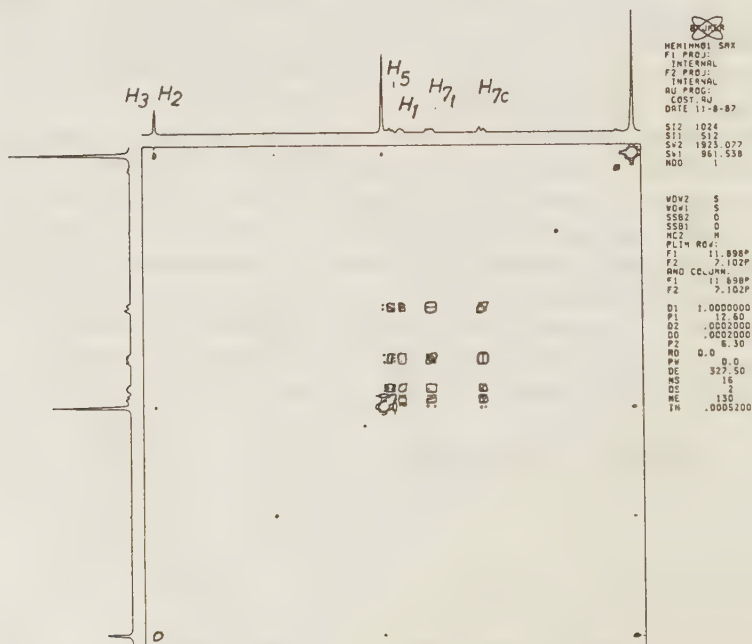
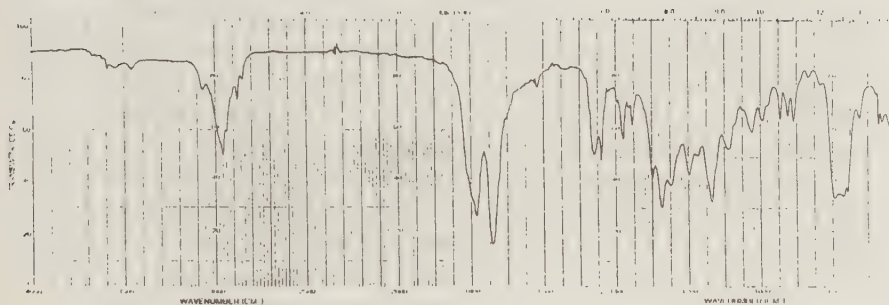


Abb.52 : IR-Spektrum von 134 (Film)



IR: (Film) u.a.

3070, 2960, 2880 (C-H); 1785, 1740 (C=O); 1610 (C=C), 1460, 1440, 1275, 1130 cm⁻¹.

MS: u.a.

m / e = M⁺ fehlt ; 152 (M⁺ -CO, 16%); 138 (M⁺-COCH₃, 100%); 121 (M⁺-COOCH₃, 15%); 110 (M⁺-2CO, 33%); 107 (15%); 106 (14%); 93 (M⁺-COOCH₃-CO, 70%); 91 (34%); 79 (138 -COOCH₃, 63%), 78 (58%); 77 (74%); 59 (COOCH₃⁺, 32%).

6.7.4 4-Methyl-4-carbomethoxy-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on-*p*-Toluolsulfonsäurehydrazon 135

Zu einer warmen (50-60°C) Lösung von 1.49 g (8 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazin in 2.5 ml abs. Methanol gibt man 1.45 g (8mmol) des Ketons 134 und erhitzt 10 min unter Rückfluß. Die Lösung wird abgekühlt und über Nacht im Tiefkühlschrank aufbewahrt. Das ausgefallene Hydrazon saugt man ab und kristallisiert aus Äthanol/Petrolether um. Laut ¹H-NMR-Spektrum liegt die Verbindung in Form von zwei Isomeren (Z und E)⁷⁵⁾ im Verhältnis 1:1 vor.

Ausbeute: 4 g (70% d.Th.)

¹H-NMR: (80 MHz, CDCl₃)

δ / ppm = 1.24, 1.38 (s, 4-CH₃); 2.40 (bs, PhCH₃); 2.45 (d, t J=16Hz und J=3Hz, 7-Hc); 3.88 (dd, J= 16Hz u. J=8Hz, 7-Ht); 3.2-3.6 (m, 1-H, 5-H); 3.48, 3.5 (s, 4-COOCH₃); 5.75-5.9 (d, J= 5Hz, dd, J= 5Hz u. J=2Hz; s, 2-H, 3-H); 7.27 (dd J=8Hz u. J=2Hz, Ph-H); 7.55 (bs, -NH); 7.77, 7.87 (jew.dt J=8Hz u. J=2Hz, 2H).

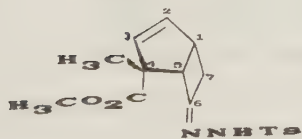
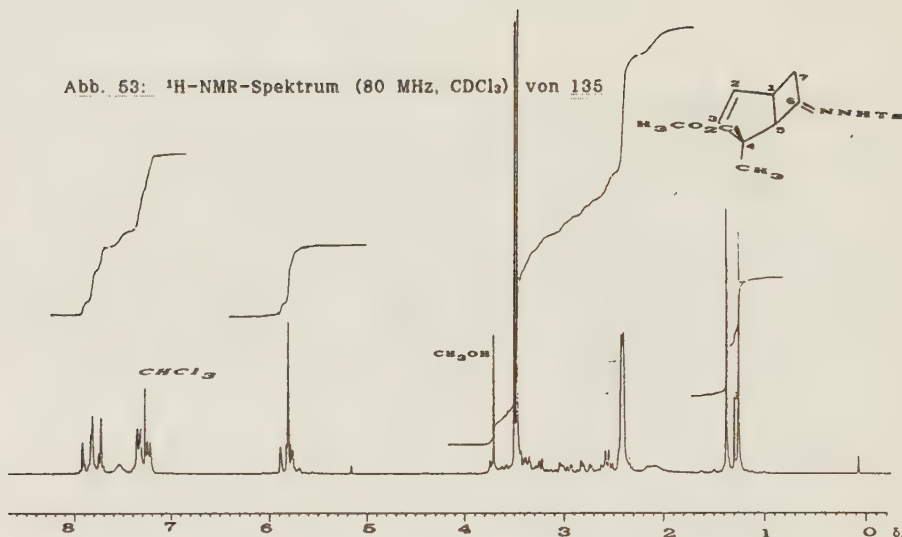


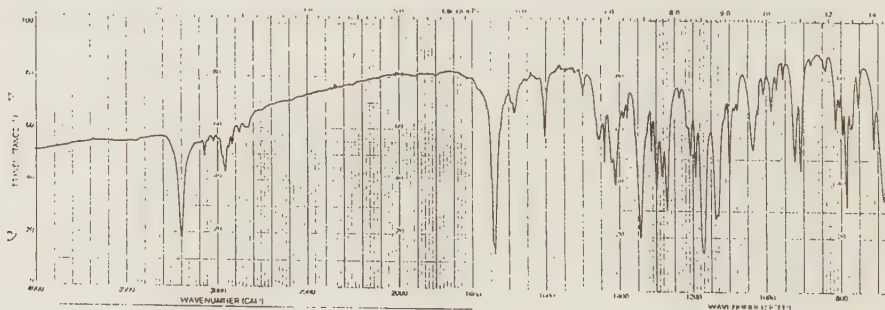
Abb. 53: ^1H -NMR-Spektrum (80 MHz, CDCl_3) von 135



IR: (KBr) u.a.

3200 (N-H); 3080 (arC-H); 1740 (C-O); 1600 (C=N); 1345, 1170
(R-SO₂-N) cm^{-1}

Abb. 54: IR-Spektrum (KBr-Pille) von 135



MS: u.a.

m / e = M⁺ fehlt; 193 (M⁺-SO₂PhCH₃, 37%); 161 (193-CH₃OH, 8%); 133 (M⁺-HSO₂PhCH₃-COOCH₃, 38%); 105 (C₆H₅⁺, 100%); 91 (C₇H₇⁺, 71%); 79 (C₆H₇⁺, 34%); 77 (C₆H₅⁺, 42%); 59 (COOCH₃⁺, 27%); 41 (C₃H₅⁺, 14%); 39 (C₃H₃⁺, 25%).

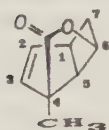
6.7.5 Versuche zur Eliminierung von 135

Die Eliminierung des Tosylhydrazons mit verschiedenen Basen nach den für andere Bicyclo[3.2.0]hepten-Systeme beschriebenen Methoden⁸²⁾ führt im Falle der Verbindung 135 zur Zerstörung der Esterfunktion. Saure Aufarbeitung⁸³⁾ liefert ein Reaktionsprodukt, daß nach ¹H-NMR Analyse hauptsächlich aus der Ausgangsverbindung besteht. Bei keiner der durchgeführten Umsetzungen konnte das entsprechende Bicyclo[3.2.0]hepta-2.6-dien- System ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

6.7.6 Reduktion von 134

1g (5.5 mmol) des Ketons 134 werden in 40 ml Methanol gelöst und unter Eiskühlung portionsweise mit 0.3 g Natriumborhydrid versetzt. Man rührt noch 1h nach und neutralisiert mit verd. Salzsäure auf pH 6. Nach Abdampfen der Hauptmenge des Methanols nimmt man in 50 ml Ether auf, wäscht mit kalter Kochsalzlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Abdampfen des Ethers ergibt 0.65 g Rohprodukt, welches zu ca.60% aus dem Ausgangsprodukt und zu ca. 40% aus einem weiteren Produkt 136 besteht. Durch präparative gaschromatographische Trennung (Säule J , 135°C , t_{R134}= 17 min, t_{R136}= 22 min) erhält man Verbindung 136 in reiner Form. Die spektroskopische Analyse zeigt, daß es sich nicht um den gewünschten Alkohol, sondern um das durch intramolekulare Lactonisierung gebildete Folgeprodukt handelt. Ausbeute: 200 mg (24% d.Th.)

¹H-NMR : (80 MHz,CDCl₃) siehe Abb. 24.S.87

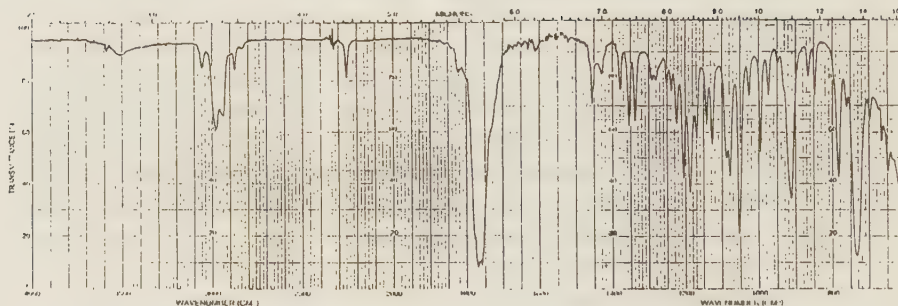


δ / ppm = 1.40 (s, 4-CH₃); 1.92 (d, t J= 14 Hz und J= 2Hz, 7-Hc); 1.55-1.96 (m, 7-Ht) 3.2-3.58 (m, 1-H, 5-H); 4.8-5.1 (m, 6-H) ; 6.85 (d J=7 Hz, 3-H); 6.96 (d, d J=7Hz und J= 2Hz, 2-H).

IR: (Film) u.a.

3050,2980,2940 (C-H);1770 (C=O);1205,1190, 1080,1055,995,910,780,730 cm⁻¹.

Abb. 55: IR-Spektrum (Film) von 136



MS: u.a.

m / e = 150 (M⁺, 3%); 122 (M⁺-CO, 3%); 106 (M⁺-CO₂, 33%);
93 (80%); 91 (M⁺-COOCH₃, 100%); 74 (42%); 72 (54%); 39
(26%); 32 (27%).

6.7.7 Versuche zur Öffnung des Lactons

a) 200 mg des Lactons 136 werden mit einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure in 5 ml abs. Methanol unter Rückfluß 3 h gekocht. Man gießt in Wasser, extrahiert mit Ether und wäscht mit NaHCO₃-Lösung. Nach Trocknen und Abdampfen des Ethers erhält man sauberes Ausgangsprodukt in 90% Ausbeute zurück.

b) 200 mg 136 werden mit 10 ml 10% iger Natronlauge 50 min unter Rückfluß gekocht. Man extrahiert nach dem Abkühlen mit Ether. Die wässrige Phase wird angesäuert (pH 2) und mit Ether gewaschen. Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels läßt das Ausgangsprodukt in 75% Ausbeute zurück.

c) 200 mg des Lactons werden mit 5 ml methanolischer KOH (10%) 1 h refluxiert. Man zieht das Methanol bei ca. 50°C ab, fügt 3 ml HMPT zu und tropft bei 25°C 1 ml Methyljodid in die Lösung. Nach 4 h Rühren nimmt man in 40 ml 5% HCl auf, wäscht 2x mit Ether und trocknet die organische Phase über MgSO₄. Nach Entfernen des Lösungsmittels findet man jedoch auch hier nur das Lacton als Produkt.

6.8 Darstellung von 4-Methyl-4-methoxymethyl-bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien 148

6.8.1 5-Methyl-5-hydroxymethyl-cyclopentadien 137

Die Verbindung konnte nach der von Müller und Herberich beschriebenen Methode⁷⁷⁾ dargestellt werden. In Abwandlung der Literaturvorschrift wurde der Methylester 132 an Stelle des Ethylesters eingesetzt. Der in 58% Ausbeute erhaltene Alkohol entsprach hinsichtlich seiner spektroskopischen Eigenschaften den Angaben der Literatur⁷⁷⁾.

6.8.2 Alkylierung von 5-Methyl-5-hydroxymethyl-cyclopentadien 137

Der Alkohol wurde zur Darstellung des Methoxymethyl-substituierten Cyclopentadiens 138 nach Standardmethoden^{(95), (96)} mit NaH/CH₃I sowie n-BuLi/CH₃I behandelt. In keinem der Experimente konnte der gewünschte Ether als Reaktionsprodukt gefunden werden. Die bei den Umsetzungen gewonnene komplexe Mischung haben wir nicht getrennt und weiter analysiert.

6.8.3 5-Methyl-5-hydroxymethyl-cyclopent-1-en 140

In einem Kolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter legt man unter Argon 10.37 g (0.273 mol) LiAlH₄ in 1 l abs. Ether vor und tropft unter kräftigem Rühren 75.5 g (0.539 mmol) 3-Methyl-3-carbomethoxycyclopenten^{77), 78)} in 250 ml Ether so zu, daß die Lösung unter leichtem Rückfluß siedet. Man kocht noch 1 h am Rückfluß, kühlt im Eisbad und hydrolysiert vorsichtig mit kalter MgSO₄-Lösung. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Ether nachgewaschen und die vereinigten organischen Phasen 2x mit wenig kalter Kochsalzlösung behandelt. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat dampft man den Ether ab und destilliert den Rückstand im Wasserstrahlvakuum. Die Substanz ist, wie das Ausgangsprodukt, mit dem Doppelbindungsisomeren⁷⁸⁾ verunreinigt. Die isomeren Alkohole entstehen im Verhältnis ca. 4:1 (GC, ¹H-NMR). Zur Alkylierung wird das Isomerengemisch eingesetzt.

Ausbeute: 59 g (97.7%)

Sdp.₅₀ : 73°C

5-Methyl-5-Hydroxymethyl-cyclopent-1-en 140 :

$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

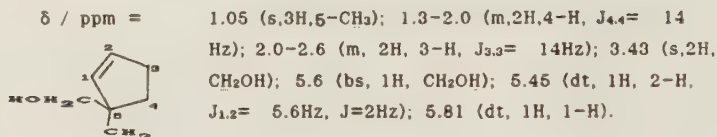
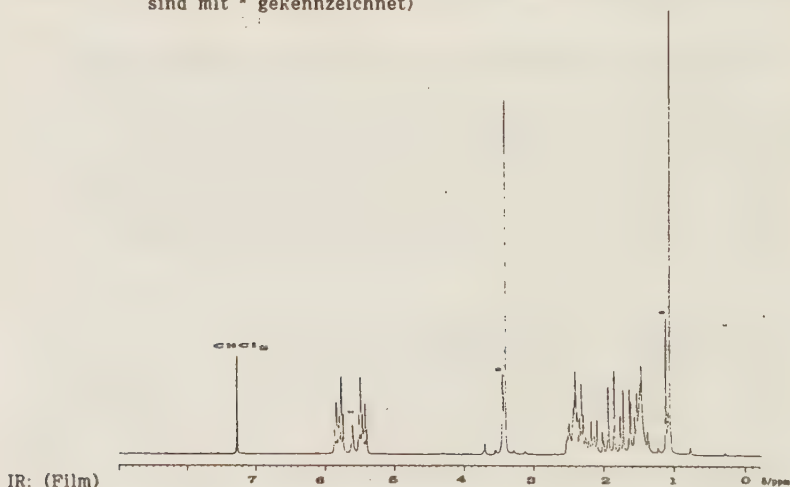


Abb. 56: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (80 MHz, CDCl_3) von 140 (Signale des Isomeren sind mit * gekennzeichnet)



IR: (Film)

u.a. 3600-3200 (OH); 3060, 3970, 3950, 3930 (C-H); 3870, 3850 (O- CH_3); 1450 (OH δ); 1260 (C-O) cm^{-1} .

MS: u.a.

m / e = 112 (M^+ , 1%); 94 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 1%); 81 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$, 100%); 79 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$, 25%); 53 (12%); 41 (14%); 39 (10%).

6.8.4 5-Methoxymethyl-5-methyl-cyclopenten 141

Eine Lösung des Cyclopentenalkohols 140 (41 g, 0.366 mol) in 200 ml trockenem DMSO wird mit einem kräftigen Argonstrom etwa 30 min entgast. Man gibt einige Kristalle Triphenylmethan hinzu und titriert die Lösung mit

n-Butyllithium in n-Hexan (ca.1.6 M) bis eine Rotfärbung dauerhaft bestehen bleibt. 20 Minuten wird bei Raumtemperatur nachgerührt, dann gibt man 53.9 g (0.38 mol) Methyljodid zu und rührt weitere 90 Minuten. Die Reaktionslösung wird in 400 ml Wasser geschüttet und 4x mit je 150 ml Ether extrahiert. Nach Waschen (H₂O, Kochsalzlösung) wird über MgSO₄ getrocknet und der Ether über eine 20 cm Füllkörperkolonne abdestilliert. Das Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation gereinigt. Das Produkt ist wie die Ausgangsverbindung mit dem Doppelbindungsisomeren verunreinigt.

Ausbeute : 35 g (76% d.Th.) Sdp₁₃₀ : 65°C

¹H-NMR: (60 MHz, CCl₄, TMS)

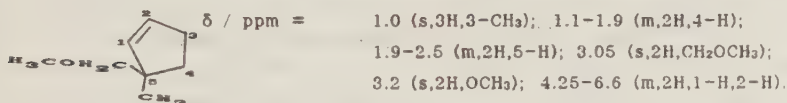
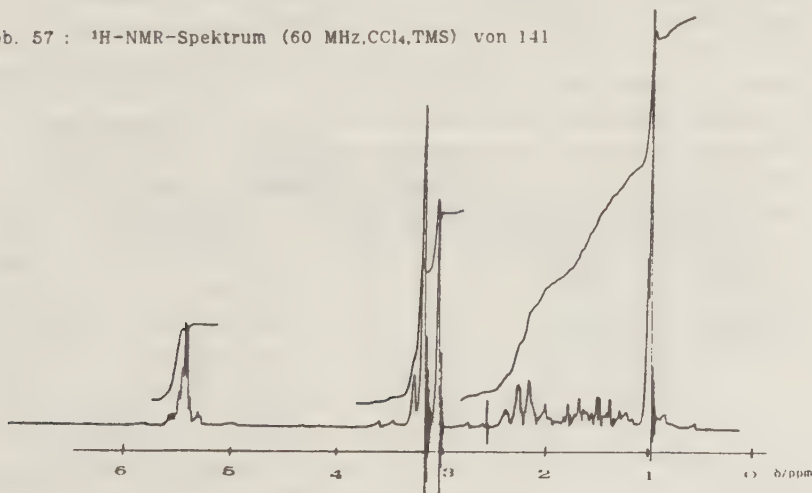


Abb. 57 : ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CCl₄, TMS) von 141



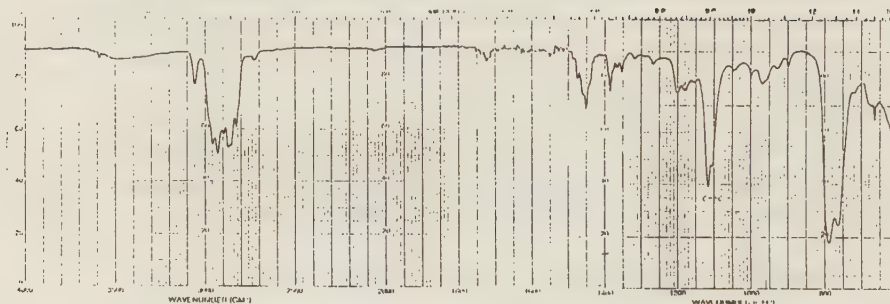
IR: (Film)

u.a. 3060, 2960, 2920, 2900, 2890 (C-H); 2850, 2820 (O-CH₃); 1450, 1380; 1115, 1105 (C-O-C); 790, 760 (=C-H δ) cm⁻¹.

MS: u.a.

m / e = 126 (M⁺, 0.3%); 111 (M⁺-CH₃, 1.25%); 94 (M⁺-OCH₃, 16%); 81 (M⁺-CH₂OCH₃, 100%); 79 (34%); 45 (C₂H₅O⁺, 20%).

Abb. 58 : IR-Spektrum (Film) von 141



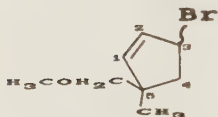
6.8.5 3-Brom-5-methyl-5-methoxymethyl-cyclopenten 142

In 150 ml abs. CCl_4 werden 10,33 g (81 mmol) des Cyclopentenderivates 141, 15,8 g (89 mmol) N-Bromsuccinimid, 0,2 g Azobisisobutyronitril und 3 g Bariumcarbonat unter Rückfluß erhitzt. Sobald sich das NBS umgesetzt hat (ca. 3 h), kühlt man die Lösung ab, filtriert und wäscht den Filterkuchen mit CCl_4 nach. Abziehen des Lösungsmittels und Kurzwegdestillation ergibt 15,65 g Produkt. Aus den $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten folgt, daß das Produkt als Gemisch der Z- und E-Isomeren gebildet wird (Z:E ca. 1:1,5 laut $^1\text{H-NMR}$). Zusätzlich ist dieses noch mit einem weiteren Diastereomerenpaar verunreinigt, welches aus dem Doppelbindungsisomeren der Ausgangsverbindung entsteht. Dem überwiegend gebildeten Stereoisomeren ordnen wir die E-Konfiguration zu (s.S.89). Das bei der Reaktion entstandene Diastereomeregemisch wird für die Eliminierung nicht weiter gereinigt.

Ausbeute: 94 % d.Th.

$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3)

δ / ppm = 1.12, 1.25 (s, 3H, 5- CH_3); 2.1, 2.45 (d, d, 4-Ha, $J_{4,4} = 15\text{Hz}$, $J_{3,4a} = 3\text{Hz}$); 2.58, 3.24 (dd, 4-Hb, $J_{4,4} = 15\text{Hz}$, $J_{3,4b} = 7\text{Hz}$); 3.18, 3.35 (AB, 5- CH_2OCH_3); 3.32, 3.36 (s, 5- CH_2OCH_3); 5.1 (dt, 3-H, $J = 7\text{Hz}$, $J = 3\text{Hz}$, $J_{1,3} = J_{2,3} = 2\text{Hz}$); 5.8, 5.93 (dd, 1-H, 2-H).

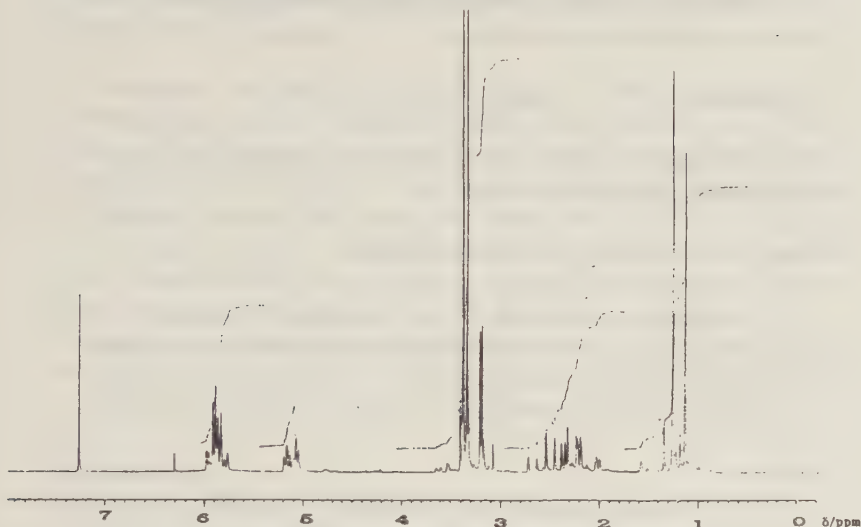


MS: u.a.

m / e = M^+ fehlt; 189/191* ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 0.1%); 159/161* ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3$, 1%); 158/160* (0.5%); 124 ($\text{M}^+ - \text{HBr}$, 11%); 109 ($\text{M}^+ - \text{HBr} - \text{CH}_3$, 20%); 93 (124- OCH_3 , 22%); 91 (12%); 80 (21%); 79 (124- CH_2OCH_3 , 18%); 77 (17%); 45 ($\text{CH}_2\text{OCH}_3^+$,

* Br-Isotopenmuster 100%).

Abb. 59: ^1H -NMR-Spektrum (80 MHz, CDCl_3) von 142



6.8.6 5-Methyl-5-methoxymethyl-cyclopentadien 138

A) HBr-Abspaltung mit Chinolin⁷⁰⁾

Zu 19.35 g (0.94 mol) des Allylbromids 142 werden im Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und Destillationsbrücke 60 ml frisch destilliertes Chinolin gegeben. Die Mischung wird 10 Min. mit Argon gesättigt und dann im Ölbad unter Rühren langsam auf 140°C erwärmt. Mit einem leichten Argonstrom destilliert das Dien 138 bei etwa 110°C über. Letzte Reste von 138 werden im schwachen Wasserstrahlvakuum bei ca. 250 Torr abdestilliert. Man nimmt in Pentan auf, wäscht mit verd. HCl, Wasser und trocknet über K_2CO_3 . Fraktionierte Destillation bei ca. 400 Torr liefert 9.2 g Produkt.
 $\text{Sdp.}_{400} = 88^\circ\text{C}$

Ausbeute: 78.6% d.Th.

B) HBr Abspaltung mit Al_2O_3 ⁷¹⁾

6g (29.3 mmol) des Bromids werden mit 20g Aluminiumoxid (basisch, Aktivitätsstufe I) innig vermischt und in einem Kolben mit Vigreux Kolonne (25 cm) und Destillationsbrücke im schwachen Wasserstrahlvakuum (200-300 Torr) langsam auf 80-100° erwärmt. Das Destillat wird in Pentan aufge-

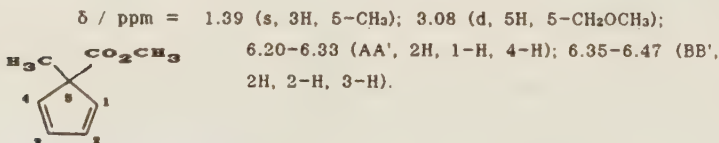
nommen und über K_2CO_3 getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels liefert 2.6 g Produkt. Zur Bestimmung der spektroskopischen Eigenschaften wird das Dien gaschromatographisch gereinigt. Ausbeute: 72 % d. Th.

GC-Bedingungen :

Säule F, $100^\circ C$, $t_R = 10.5$ min

Das 1H -NMR-Spektrum der Verbindung stimmt mit dem in der Literatur¹⁶⁾ beschriebenen überein (s. Abb. 25, S. 89).

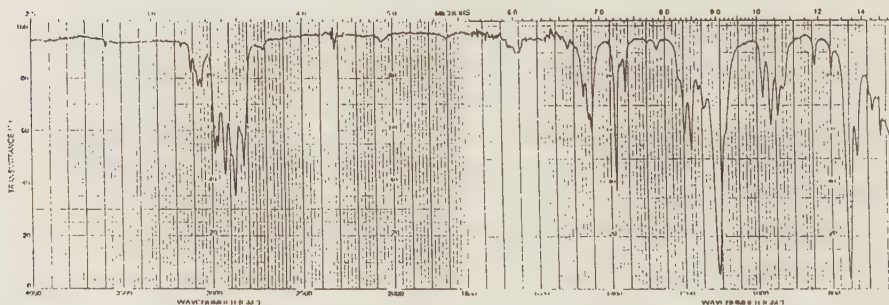
1H -NMR: (80 MHz, Benzol- d_6) siehe Abb. 25, S. 89



IR:

u.a. 3120, 3080, 3060, 2980, 2930, 2880 (C-H); 2820 (O- CH_3); 1450 ($-CH_2\delta$); 1385; 1110 (C-O-C); 750 ($=C-H\delta$) cm^{-1} .

Abb. 60 : IR-Spektrum (Film) von 138



MS: u.a.

m / e = 124 (M^+ , 14%); 109 (M^+-CH_3 , 26%); 93 (M^+-OCH_3 , 14%);
91 (16%); 79 ($M^+-CH_2OCH_3$, 10%); 77 (14%); 45
($CH_2OCH_3^+$, 100%).

6.8.7 4-Methyl-4-methylmethoxy-7.7-dichloro-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on
143

6 g (48.5 mmol) des Diens 132 werden auf die bei der Synthese des Dichlorketenadduktes 133 beschriebene Weise (siehe Abschn.6.7.2) mit 12.4 ml (132 mmol) Dichloracetylchlorid und 10.6 ml (144 mmol) Triethylamin in 200 ml Pentan umgesetzt. Nach fünfstündigem Kochen unter Rückfluß arbeitet man in der üblichen Weise auf und reinigt durch Destillation im Vakuum. Das in einem Temperaturbereich von 63-66°C (0.02 Torr) siedende Produkt besteht laut ¹H-NMR-Spektrum und GC-Analyse aus einem Gemisch der Stereoisomeren 143a und 143b im Verhältnis von 1 : 1.3 . Es gelang, die Isomeren durch präparative Gaschromatographie anzureichern, jedoch nicht zu trennen. Die Strukturzuordnung beruht auf dem Vergleich mit ähnlichen Systemen und wird im Abschnitt 3.2 (S.90ff) diskutiert. Ausbeute : 8.6 g (76% d.Th.).

GC-Bedingungen:

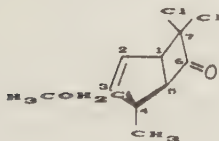
analytisch: Säule B, 130°C, $t_{r143a} = 2.20$ min , $t_{r143b} = 2.65$ min

präparativ: Säule I, 150°C

Exo-4-methyl-endo-4-methylmethoxy-7.7-dichlor-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on 143a:

¹H-NMR:

δ / ppm = 1.12 (s, 4-CH₃); 3.36, 3.45 (AB, 4-CH₂OCH₃, $J_{A,B} = 8$ Hz); 3.32 (s, 4-CH₂OCH₃); 3.8 (d, 5-H, $J_{1,5} = 7$ Hz); 4.08 (dt, 1-H, $J_{1,2} = 3$ Hz, $J_{1,5} = 7$ Hz); 5.77 (dd, 2-H, $J_{2,3} = 5.5$ Hz, $J_{1,2} = J_{1,3} = 2$ Hz); 5.92 (dd, 3-H).



Endo-4-methyl-exo-4-methylmethoxy-7.7-dichloro-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on 143b:

¹H-NMR :

δ / ppm = 1.22 (s, 4-CH₃); 2.1, 2.15 (AB, 4-CH₂OCH₃, $J_{A,B} = 8$ Hz); 3.32 (s, 4-CH₂OCH₃); 4.03 (bs, 1-H, 5-H); 5.80 (bs, 2-H, 3-H).

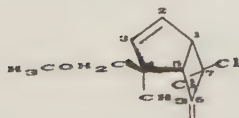
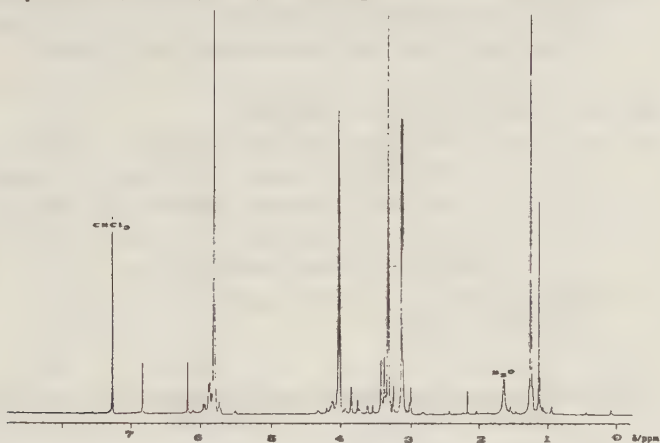


Abb. 61: ^1H -NMR-Spektrum (80 MHz, CDCl_3 , Isomerengemisch) von 143a u. 143b

Fraktion I)



Fraktion II)

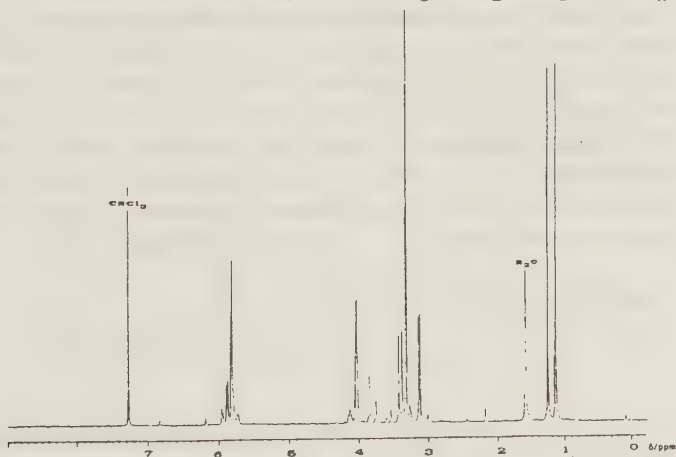
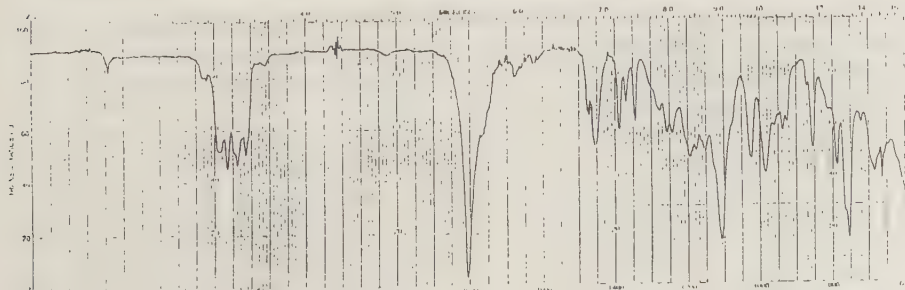


Abb. 62 : IR-Spektrum (Film, als Isomerengemisch) von 143a,b



IR: (Film, Isomerengemisch) u.a.

3040,3020,2980,2930(C-H); 2870,2830 (CH₃-O);1805 (C=O); 1450, 1390,
1345; 1110 (C-O-C); 1025,985,855,790; 755 (C-Cl) cm⁻¹.

MS: als Gemisch der Isomeren 143a, 143b

u.a. m / e = 234,236,238** (M⁺,1%,0.6%,0.1%); 189,191,193** (M⁺-
CH₂OCH₃,35%,23%,4%); 161,163,165** (M⁺-C₂H₅O-CO, 7%,
5%, 1%); 126,128* (M⁺-C₂H₅O-Cl,12%, 4%); 125,127* (M⁺-
C₂H₅O-HCl, 24%, 9%); 91 (M⁺-C₂H₅O-CO-2Cl, 52%); 45
(C₂H₅O⁺, 100%); 39 (C₃H₃⁺,22%).

** Cl₂-Isotopenmuster, * Cl-Isotopenmuster .

6.8.8 4-Methyl-4-methylmethoxy-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on 144

7.5 g (32 mmol) des Isomerengemisches der Dichlorverbindung 143 werden in
10 ml Eisessig gelöst. Zu 8 g Zinkstaub in 50 ml Eisessig wird unter Kühlung
diese Lösung so zugetropft, daß eine Temperatur von 65°C nicht überschritten
wird. Dann erwärmt man noch eine halbe Stunde auf 70°C. Nach Eingießen in
30 ml Wasser, Extrahieren mit Pentan (2x) und Waschen der organischen Phase
mit Wasser und NaHCO₃-Lösung wird über K₂CO₃ getrocknet und das Lösungs-
mittel abgedampft. Durch präparative Gaschromatographie können die isomeren
Ketone getrennt werden. Ausbeute: 4g (75% d.Th.)

GC-Bedingungen: Säule J , Säulentemp.: 132°C

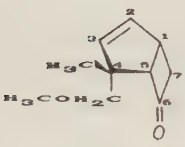
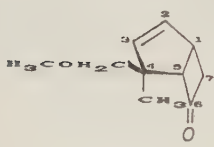
Inj.- und Detektortemp.: 155°C

tr_{144a} = 10 min , tr_{144b} = 12 min

Charakterisierung von Exo-4-methyl-endo-4-methylmethoxy-bicyclo[3.2.0]
hept-2-en-6-on 144a und Endo-4-methyl-exo-4-methylmethoxy-bicyclo[3.2.0]
hept-2-en-6-on 144b :

Die Strukturzuordnung beruht im wesentlichen auf den ¹H-NMR-spektroskopischen
Daten der Verbindungen. Es erfolgte ein Vergleich mit den Daten
strukturell ähnlicher Verbindungen (Tab. 30, S.94) sowie NMR-Shift Versuche
an den Folgeprodukten 131a und 131b (s.u.).

¹H-NMR Daten von 144a und 144b : (80MHz,CDCl₃)

144a	δ / ppm	Signalform	Zuordnung,Kopplungen
	1.05	s, 3H	4-CH ₃
	2.75	dt,1H	endo 7-H, J _{7,7} = 17.5Hz J _{7c,1} ≈ J _{7c,5} ≈ 3Hz
	3.17	dq,1H	exo 7-H, J _{71,1} = 7Hz, J _{71,5} = 3.5Hz
	3.26	s, 3H	4-CH ₂ OCH ₃
	3.2-3.5	m,2H	1-H, 5-H
	3.3,3.42	AB, 2H	4-CH ₂ OCH ₃ , J _{A,B} = 8Hz
	5.65	d, 1H	3-H, J _{2,3} = 5.8 Hz
	5.85	dd,1H	2-H, J _{1,2} =2Hz
144b	δ / ppm	Signalform	Zuordnung,Kopplungen
	1.18	s, 3H	4-CH ₃
	2.75	dt,1H	endo 7-H, J _{7,7} =17.5Hz, J _{7c,1} ≈J _{7c,5} ≈ 3Hz
	3.08	AB, 2H	4-CH ₂ OCH ₃ , J _{A,B} =8Hz
	3.20	dq,1H	exo 7-H, J _{71,1} = 7Hz, J _{71,5} = 3.5Hz
	3.32	s, 3H	4-CH ₂ OCH ₃
	3.3-3.7	m, 2H	1-H, 5-H
	5.58	d, 1H	3-H, J _{2,3} = 5.8Hz
	5.88	dd,1H	2-H, J _{1,2} = 1.6Hz

IR von 144a : (Film) u.a.

3050,2960,2930,2890 (C-H); 2870,2830 (CH₃-O);1780 (C=O); 1475, 1450,
1390,1350,1185; 1110 (C-O-C); 775 (C=C-Hδ) cm⁻¹.

Abb. 63 : IR-Spektrum (Film) von 144a

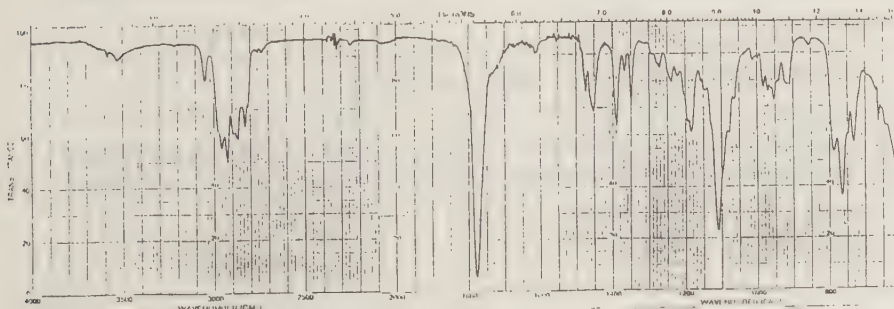


Abb. 64 : ^1H -NMR-Spektrum (80 MHz, CDCl_3) von 144a

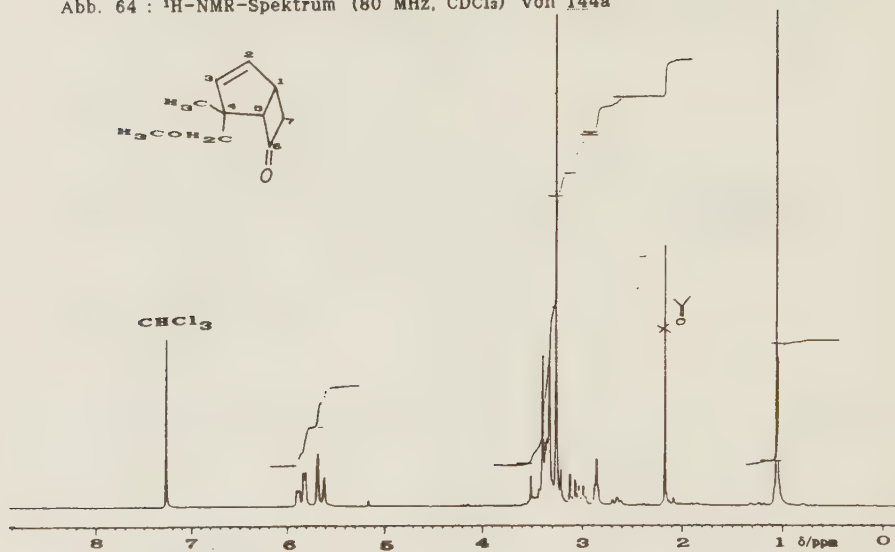
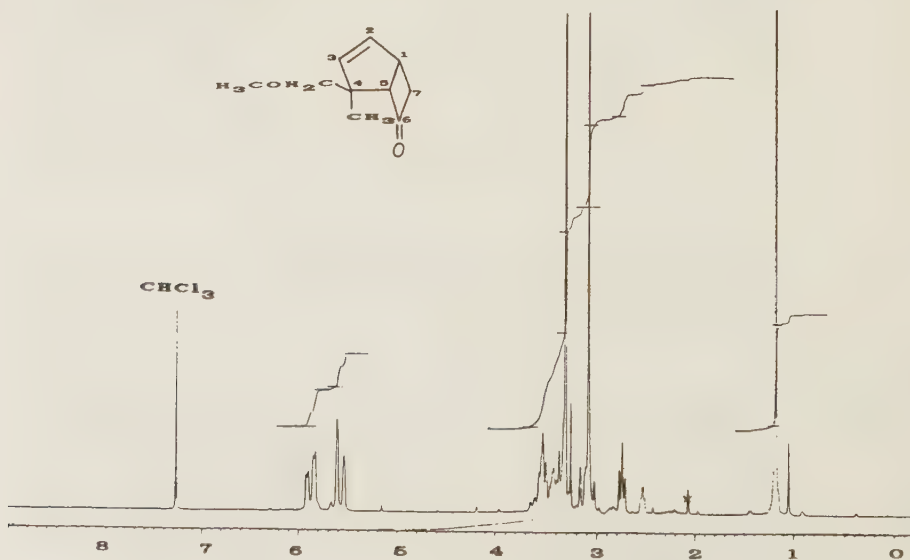


Abb. 65 : ^1H -NMR-Spektrum (80 MHz, CDCl_3) von 144b



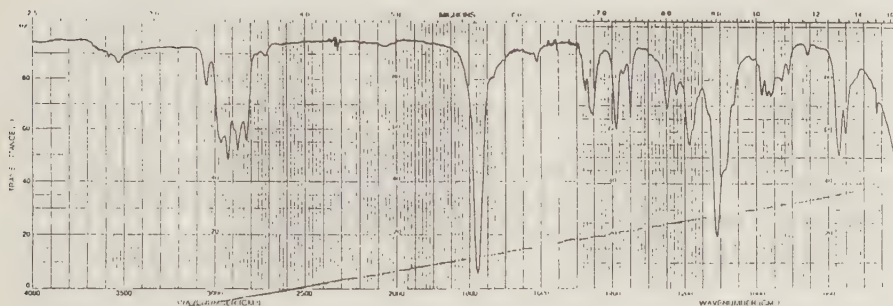
MS von 144a :

u.a. $m/e =$ 166 (M^+ , 0.2%); 134 ($M^+ - CH_3OH$, 0.8%); 124 ($M^+ - CH_2CO$, 51%); 121 ($M^+ - CH_2OCH_3$, 24%); 109 (124- CH_3 , 40%); 93 ($M^+ - CO - CH_2OCH_3$, 100%); 91 (134- $CO - CH_3$, 48%); 79 (124- CH_2OCH_3 , 14%); 77 (55%); 45 ($CH_2OCH_3^+$, 98%).

IR von 144b : (Film) u.a.

3050, 2960, 2930, 2890 (C-H); 2870, 2830 ($CH_3 - O$); 1780 (C=O); 1475, 1450, 1390, 1350, 1185; 1110 (C-O-C); 770, 750 (C=C-Hδ) cm^{-1} .

Abb. 66 : IR-Spektrum von 144b



MS von 144b :

u.a. $m/e =$ 166 (M^+ , 0.1%); 134 ($M^+ - CH_3OH$, 1.4%); 124 ($M^+ - CH_2CO$, 38%); 121 ($M^+ - CH_2OCH_3$, 15%); 109 (124- CH_3 , 40%); 93 ($M^+ - CO - CH_2OCH_3$, 60%); 91 (134- $CO - CH_3$, 40%); 79 (124- CH_2OCH_3 , 14%); 77 (49%); 45 ($CH_2OCH_3^+$, 100%).

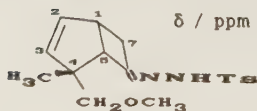
6.8.9 4-Methyl-4-methylmethoxy-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on-*p*-toluol-sulfonsäurehydrazon 145

1 g des Gemischs der Ketone 144a und 144b werden in 5 ml abs. Ethanol mit 1.24 g (6.62 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazin ca. 1 Stunde am Rückfluß gekocht. Die Lösung wird nach dem Abkühlen eingengt und mit Chloroform versetzt. Es gelingt nicht, das Produkt in kristalliner Form zu erhalten. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und der ölige Rückstand im Ölpumpen-

vakuum bei 40°C getrocknet. Das komplexe ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt, daß bei der Reaktion ein Gemisch der E- und Z-Isomeren der Tosylhydrazone 145a und 145b entstanden ist. Ausbeute: 1.3 g (65% d. Th.) In einem weiteren Versuch wurden die durch präparative Gaschromatographie (siehe 6.8.8) getrennten Ketone 144a und 144b jeweils mit einem geringen Überschuß p-Toluolsulfonsäurehydrazin umgesetzt. Man erhält die entsprechenden Hydrazone als wachsartige Substanzen, die laut ^1H -NMR-Spektrum aus jeweils zwei isomeren Verbindungen (E und Z) bestehen. Durch Umkristallisieren aus Methanol/Chloroform läßt sich eines dieser Isomeren von 145b rein darstellen. Diesem ordnen wir aufgrund seiner ^1H -NMR-Daten die Z-Konfiguration zu.

a) exo-4-Methyl-endo-4-methylmethoxy-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on-p-toluolsulfonsäurehydrazon 145a

^1H -NMR : (80 MHz, CDCl_3) E- u. Z-Isomerengemisch



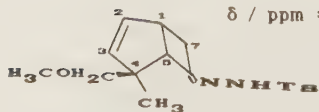
δ / ppm = 0.89, 0.9 (s, 3H, 4-CH₃); 2.4 (bs, 3H, PhCH₃); 2.2-3.55 (m, 7-H, 1-H, 5-H, 4-CH₂OCH₃); 5.45-9 (m, 2-H, 2-H, 3-H); 7.2-7.9 (AA', BB', 4H, -SO₂C₆H₄CH₃).

IR: (CDCl_3)

u.a. 3300-3100 (N-H); 3050 (arC-H); 1770, 1675; 1600 (C=N); 1450, 1390, 1350; 1170 (R-SO₂-N); 1100 (C-O-C) cm^{-1} .

b) Endo-4-methyl-exo-4-methylmethoxy-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on-p-toluolsulfonsäurehydrazon 145b :

^1H -NMR: (80 MHz, CDCl_3) Z u. E Isomerengemisch



δ / ppm = 1.05, 1.12 (s, 4-CH₃); 2.43 (bs, PhCH₃); 2.25-3.5 (m, 7-H, 1-H, 5-H, 4-CH₂OCH₃); 3.35 (s, 4-CH₂OCH₃); 5.3-5.9 (m, 2-H, 3-H); 7.3, 7.85 (AA', BB', -SO₂C₆H₄CH₃).

Abb. 67 : ^1H -NMR-Spektrum (80 MHz, CDCl_3) von 145a (Gemisch von E- und Z-Isomeren)

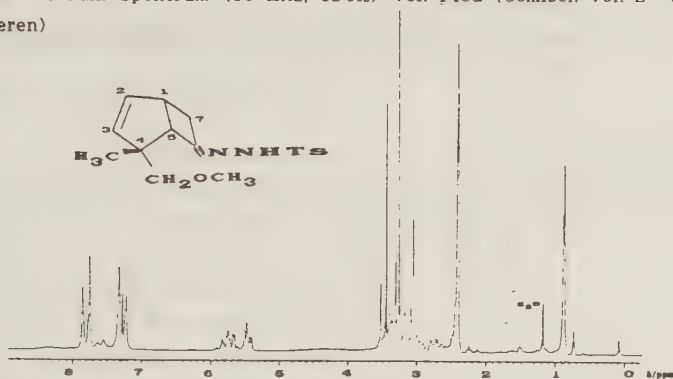


Abb. 68 : ^1H -NMR-Spektrum (80 MHz, CDCl_3) von 145b (Gemisch von E- und Z-Isomeren)

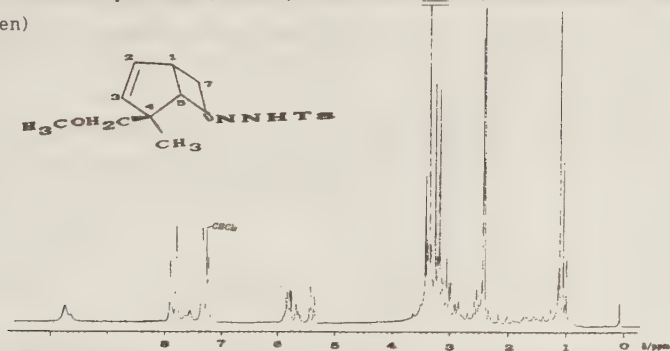
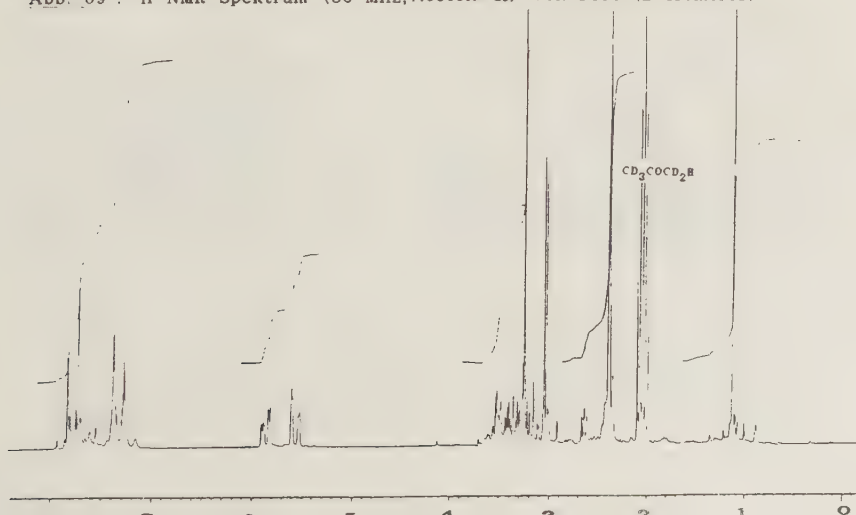


Abb. 69 : ^1H -NMR-Spektrum (80 MHz, Aceton- d_6) von 145b (Z-Isomeres)



IR: (CDCl₃) Z- u. E-Isomerengemisch

u.a. 3300-3100 (N-H); 3050 (arC-H); 1770,1665; 1600 (C=N); 1450,
1350; 1170 (R-SO₂-N); 1090 (C-O-C) cm⁻¹.

Z-Isomeres von 145b :

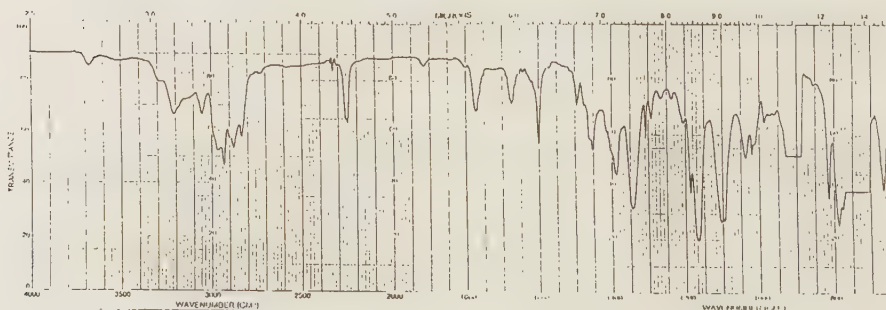
¹H-NMR : (80 MHz, Aceton-d₆)

δ / ppm = 1.12 (s,3H, 4-CH₃); 2.4 (s,3H, PhCH₃); 2.55
(dt, endo 7-H, J_{7,7} = 17.5 Hz u. J_{7c,1} ≈
J_{7c,3} ≈ 2Hz); 2.99, 3.08 (AB,2H, 4-CH₂OCH₃,
J_{AB} = 8Hz); 3.0-3.7 (m,3H, 1-H,5-H, exo 7-H);
3.25 (s,3H, 4-CH₂OCH₃); 5.55 (d,1H, 3-H,J_{2,3}=
5.7Hz); 5.86 (dd, 1H, 2-H, J_{1,2} ≈ 2Hz); 7.32,
7.78 (AA'BB', 4H, SO₂C₆H₄CH₃).

MS: u.a.

m / e = M⁺ fehlt; 259 (M⁺-CH₂OCH₃-2CH₃, 22%); 155 (SO₂PhCH₃⁺,
50%); 91 (C₇H₇⁺, 100%); 77 (C₆H₅⁺,28%); 76 (C₆H₄⁺,17%);
65 (C₅H₅⁺, 36%); 46 (C₂H₅OH⁺, 30%); 45 (CH₂OCH₃⁺,42%);
39 (C₃H₃⁺, 18%).

Abb. 70 : IR-Spektrum von 145b



6.8.10 Eliminierung des Toluolsulfonsäurehydrazons 145a,b

Mit n-BuLi / Ether bzw. TMEDA⁸²⁾

250 mg (0.75 mmol) des Gemischs der isomeren Tosylhydrazone 145a und 145b werden in einem Zweihalskolben mit Septum und Dreiwegehahn 2,5 h im Öl-pumpenvakuum auf 40–50°C erwärmt. Nach Belüften mit Argon und Zugabe von 3 ml abs. Ether kühlt man auf 0°C (Eisbad) und versetzt innerhalb 10 min mit einem 5-fachen Überschuß an n-BuLi (1.6 M in Hexan). Nach weiteren 10 min entfernt man das Eisbad und rührt über Nacht. Die schwarzbraune Lösung wird in der Kälte (0°C) mit 5 ml H₂O versetzt, 10 min nachgerührt, anschließend die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man mit Wasser nach und trocknet über MgSO₄. Der Ether wird über eine kurze Vigreux-Kolonne abdestilliert, das Produkt kondensiert man in eine Falle über. Der schwerflüchtige Rückstand (ca. 100 mg) enthält in der Hauptsache Ausgangsprodukt. In der Kühlfalle sammeln sich ca. 18 mg Produktgemisch, woraus sich durch präparative Gaschromatographie die Bicyclo[3.2.0]hepta-2.5-diene 131a und 131b isolieren lassen.

Ausbeute: 16% d.Th.

GC Bedingungen:

a) analytisch

Säule B , Säulentemp.: 60°C

t_{R131a} = 2,70 min t_{R131b} = 3.23 min

b) präparativ

Säule F, Säulentemp.: 120°C

t_{R131a} = 6 min t_{R131b} = 9.5 min

Setzt man bei der Reaktion das Toluolsulfonsäurehydrazon der gaschromatographisch getrennten Ketone ein, so erhält man das entsprechende Bicyclo-[3.2.0]hepta-2.5-dien isomerenrein in 20–22% Ausbeute.

In Tetramethylethylendiamin (TMEDA) ließ sich das Dien 131a in 5 % Ausbeute aus dem entsprechenden Hydrazon gewinnen.

Durch Einsatz anderer Basen , wie LDA^{82b)} oder Lithiumtetramethylpiperidid (LiTMP)^{82c)} läßt sich keine Ausbeutesteigerung erreichen.

Die Strukturzuordnung erfolgt anhand des Vergleichs mit den spektroskopischen Eigenschaften ähnlicher Systeme (vergl.Tab.31), die exo- bzw. endo-Konfiguration der Substituenten läßt sich zusätzlich aus den Ergebnissen von NMR-Shift Experimenten ableiten (s.u.).

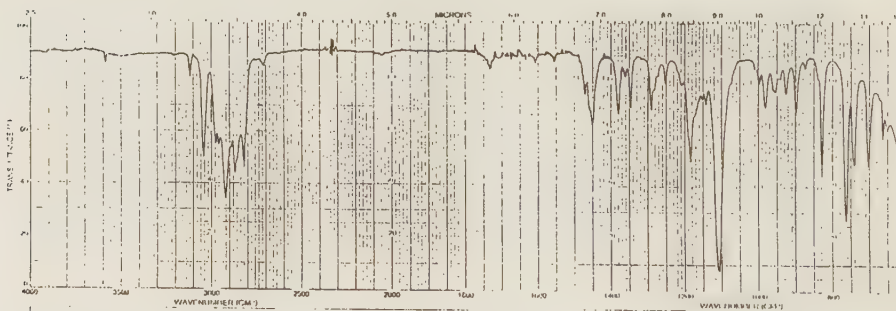
a) Exo-4-methyl-endo-4-methylmethoxy-bicyclo[3.2.0]hepta-2.5-dien 131a

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, C_6D_6) Abb.26, Tab. 33

IR: (Film)

u.a. 3040 ($-\text{CH}=\$); 2980,2960,2920,2870 (C-H); 2820 (OCH_3); 1450, 1385,1350,1290,1250,1180,1140; 1110 (C-O-C); 980,955,935,900; 760,740 ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$); 705,660 cm^{-1} .

Abb. 71 : IR-Spektrum (Film) von 131a



MS: u.a.

m / e = 150 (M^+ , 1.3%); 135 (M^+-CH_3 , 2.1%); 118 ($\text{M}^+-\text{CH}_2\text{OH}$, 6%); 105 ($\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 100%); 79 (C_6H_7^+ , 25%); 77 (C_6H_5^+ , 20%); 45 ($\text{CH}_2\text{OCH}_3^+$, 16%); 39 (C_3H_3^+ , 10%).

b) Endo-4-methyl-exo-4-methylmethoxy-bicyclo[3.2.0]hepta-2.5-dien 131b

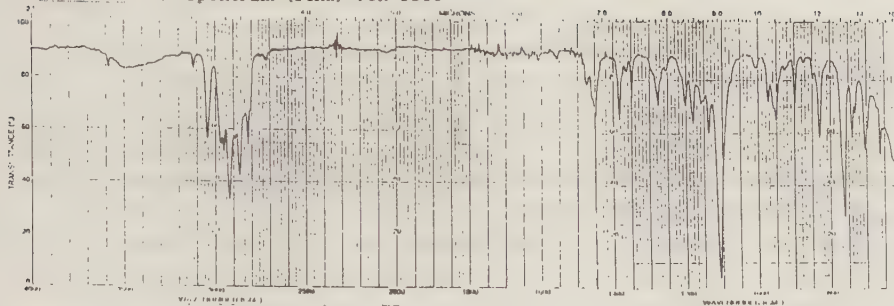
$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, C_6D_6) Abb.26, Tab. 33

IR: (Film)

u.a. 3040 ($-\text{CH}=\$); 2980,2960,2920,2870 (C-H); 2820 (OCH_3); 1450, 1385,1350,1275,1200,1180,1140; 1110 (C-O-C); 950,900; 760,740 ($\text{C}=\text{C}-\text{H}\delta$); 705, 660 cm^{-1} .

MS: identisch mit 131a

Abb. 72 : IR-Spektrum (Film) von 131b



NMR Shiftversuche mit 131a und 131b

Die durch Komplexierung mit einem Europium-Shiftreagenz ($\text{Eu(fod)}_3\text{-d}_{27}$) in 131a und 131b induzierte paramagnetische Verschiebung der Protonensignale wird relativ zur Verschiebung der Methoxyprotonen in Benzol- d_6 als Lösungsmittel gemessen. (Tab.32, Abb.27, S.95 ff)

Tab. 51 : Durch Zugabe von $\text{Eu(fod)}_3\text{-d}_{27}$ induzierte Verschiebungen in 131a (0.067 mmol, C_6D_6)

Proton	$\delta/\text{ppm}^a)$	$\delta/\text{ppm}^b)$	Δ/ppm	$\Delta/\%$
4- CH_3	1.08	1.35	0.27	96
4- CH_2OCH_3	3.1, 3.26	3.38, 3.55	0.28, 0.29	100,104
4- CH_2OCH_3	3.1	3.38	0.28	100
5-H	3.1	3.25	0.15	54
1-H	3.6	3.67	0.07	25
3-H	5.45	5.60	0.15	54
2-H	5.75	5.82	0.07	25
6-H	6.1	6.25	0.15	54
7-H	6.32	6.36	0.04	14

Proton	$\delta/\text{ppm}^a)$	$\delta/\text{ppm}^c)$	Δ/ppm	$\Delta/\%$
4- CH_3	1.08	1.48	0.48	91
4- CH_2OCH_3	3.1,3.26	3.65,3.8	0.55,0.54	104,102
4- CH_2OCH_3	3.1	3.63	0.53	100
5-H	3.1	3.40	0.30	57
1-H	3.6	3.73	0.13	25
3-H	5.45	5.73	0.28	53
2-H	5.75	5.90	0.15	28
6-H	6.1	6.37	0.27	51
7-H	6.32	6.44	0.12	23

^{a)} ohne $\text{Eu(fod)}_3\text{-d}_{27}$ ^{b)} $\text{Eu(fod)}_3\text{-d}_{27}$ = 0.032 mmol

^{c)} $\text{Eu(fod)}_3\text{-d}_{27}$ = 0.05 mmol

Tab. 52 : Durch Zugabe von $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-d}_{27}$ induzierte Verschiebungen Δ_1 in 131b (0.067 mmol, C_6D_6)

Proton	$\delta/\text{ppm}^{\text{a)}}$	$\delta/\text{ppm}^{\text{b)}}$	Δ_1/ppm	$\Delta_1/\%$
4-CH ₃	1.18	1.4	0.22	43
4-CH ₂ OCH ₃	2.98	3.65	0.67	131
4-CH ₂ OCH ₃	3.12	3.63	0.51	100
5-H	3.29	3.76	0.46	90
1-H	3.62	3.85	0.23	45
3-H	5.42	6.0	0.58	114
2-H	5.80	6.2	0.4	78
6-H	6.01	6.15	0.14	28
7-H	6.35	6.45	0.1	20

Proton	$\delta/\text{ppm}^{\text{a)}}$	$\delta/\text{ppm}^{\text{c)}}$	Δ_1/ppm	$\Delta_1/\%$
4-CH ₃	1.18	1.71	0.53	64
4-CH ₂ OCH ₃	2.98	4.10	1.12	135
4-CH ₂ OCH ₃	3.12	3.95	0.83	100
5-H	3.29	4.01	0.72	87
1-H	3.62	4.01	0.39	46
3-H	5.42	6.32	0.90	108
2-H	5.80	6.42	0.62	76
6-H	6.01	6.35	0.34	41
7-H	6.35	6.55	0.20	24

^{a)} ohne $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-d}_{27}$ ^{b)} $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-d}_{27}$ = 0.032 mmol

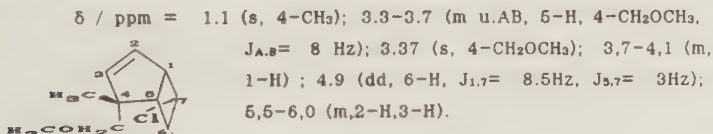
^{c)} $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{-d}_{27}$ = 0.05 mmol

6.8.11 4-Methyl-4-methylmethoxy-endo-7-chlor-bicyclo[3.2.0] hept-2-en-6-on 146a,b

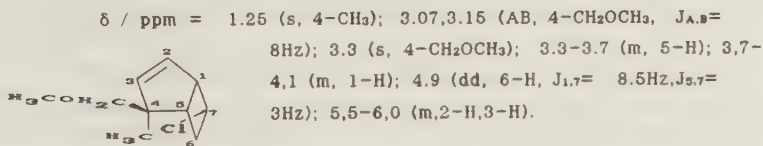
Unter Argon werden 5 g (21.4 mmol) des Dichlorids 143a,b (Isomerengemisch) in 50 ml abs. Cyclohexan mit 8,76 g (30 mmol) Tributylzinnhydrid¹¹⁰⁾ unter Zusatz von ca. 20 mg Azobisisobutyronitril 1 h am Rückfluß gekocht. Man fügt 1g Methylenebromid hinzu und destilliert die Hauptmenge an Cyclohexan ab. Der Rückstand wird in 30 ml Benzol aufgenommen und 3x mit jeweils 15 ml 15% iger Kaliumfluoridlösung gewaschen. Der dabei anfallende Feststoff wird über eine Glasfritte abgesaugt und mit Benzol nachgewaschen. Schließlich trocknet man die vereinigten, organischen Phasen mit Na₂SO₄ und destilliert das Benzol unter reduziertem Druck ab. Destillation über eine kurze Vigreux-Kolonne ergibt 2.68 g Produkt. (146a:146b = 1:1.6; ¹H-NMR). Ausbeute: 60.5 % Sdp._{0.4} = 71° C

a) exo-4-Methyl-endo-4-methylmethoxy-endo-7-chlor-bicyclo [3.2.0]hept-2-en-6-on 146a

¹H-NMR :



b) endo-4-Methyl-exo-4-methylmethoxy-endo-7-chlor-bicyclo [3.2.0]hept-2-en-6-on 146b :



IR: (Film) Isomerengemisch 146a, 146b

u.a. 3060,3030 (-CH=); 2960,2930,2880 (C-H); 2830 (OCH₃); 1800 (C=O); 1605,1495,1460,1390,1260, 1180; 1110 (C-O-C); 1030, 790; 760,740,695 (C=C-H, C-Cl) cm⁻¹.

Abb. 73 : ^1H -NMR-Spektrum (80 MHz, CDCl_3) des Isomerengemisches 146a und 146b

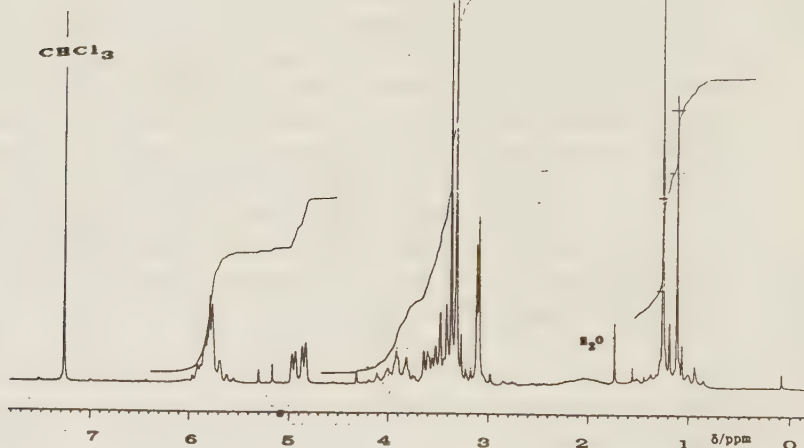
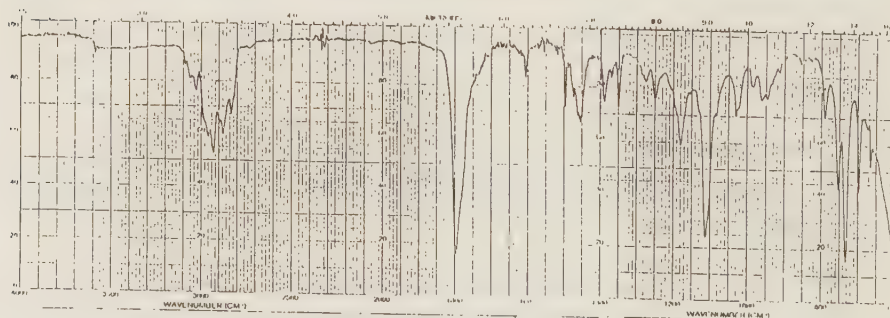


Abb. 74 : IR-Spektrum von 146a,b (Isomerengemisch).



MS: Isomerengemisch 146a,b

u.a.

$m/e =$ M^+ fehlt; 165 ($M^+ - \text{Cl}$, 4%); 155, 157* ($M^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3$, 55%, 14%);
 127, 129* ($M^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3 - \text{CO}$, 18%, 5%); 119 ($M^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3 - \text{HCl}$,
 15%); 93 (25%); 91 (119-CO, 95%); 79 (C_6H_7^+ , 10%); 77
 (C_6H_5^+ , 24%); 45 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, 100%).

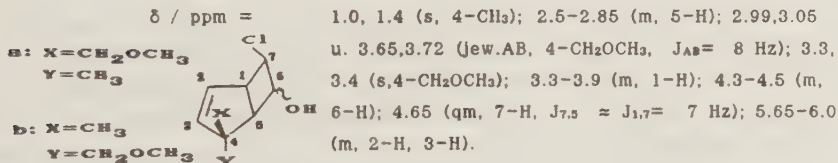
* Cl - Isotopenmuster

6.8.12 4-Methyl-4-methylmethoxy-endo-7-chlor-bicyclo[3.2.0] hept-2-en-6-ol und 6-Deutero-4-Methyl-4-methylmethoxy-endo-7-chlor-bicyclo 3.2.0] hept-2-en-6-ol

Eine im Eisbad auf 0°C gekühlte Lösung von 1.81 g (9,1 mmol) der Monochlorverbindung (als Gemisch der Stereoisomeren 146a und 146b) in 20 ml 80% igem, wässrigen Dioxan wird tropfenweise mit einer Lösung von 0.3 g (8.2 mmol) Natriumborhydrid in Dioxan (80%) versetzt. Nach 10 min wird portionsweise in 50 ml eiskalte, 2 N HCl gegossen. Extraktion mit Methylenchlorid (2x 20 ml), Waschen der organischen Phase mit NaHCO₃-Lösung und gesättigter Kochsalzlösung sowie Trocknen über NaSO₄ ergeben nach Abziehen des Lösungsmittels 1.75 g des Alkohols. Die Verbindung fällt als Mischung von zwei Stereoisomeren im Verhältnis ca. 1:1 an, die zur Darstellung der Mesylate nicht getrennt und weiter gereinigt werden.

Ausbeute: 96 % d. Th.

¹H-NMR: (80 MHz, CDCl₃) als Isomerengemisch



Die Zuordnung der Signale erfolgt durch Vergleich mit den ¹H-NMR spektroskopischen Daten des Deuterium-markierten Alkohols

IR: (Film) als Gemisch der Stereoisomeren

u.a.

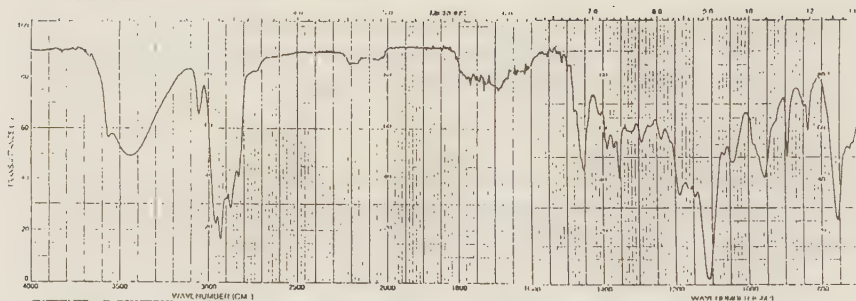
3600-3100 (O-H); 3060 (-CH=); 2960, 2930, 2900 (C-H); 2880, 2830 (OC-H); 1430 (-OHδ); 1355, 1190; 1110 (C-O); 1040, 960, 895, 840; 755, 720 (C=C-H, C-Cl) cm⁻¹.

MS: als Isomerengemisch u.a.

m / e = M⁺ fehlt; 177 (M⁺-Cl, 10%); 157, 159* (M⁺-C₂H₅O, 30%, 10%); 121 (M⁺-C₂H₅O-HCl, 38%); 109 (20%); 93 (121-CO, 62%); 91 (109-H₂O; 44%); 79 (C₆H₇⁺, 26%); 77 (C₆H₅⁺, 43%); 45 (C₂H₅O⁺, 100%); 39 (C₂H₃⁺, 21%).

* Cl-Isotopenmuster

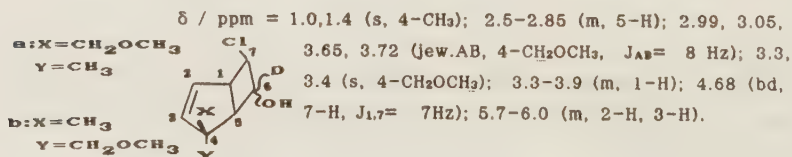
Abb 75 : IR- Spektrum (Film)



6-Deutero-4-methyl-4-methylmethoxy-7-chlor-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ol

0.68 g (3.4 mmol) des α -Chlorketons 146 (als Stereoisomerengemisch) werden mit 0.25 g (5.97 mmol) Natriumbordeuterid in Dioxan / D₂O (4:1), wie oben beschrieben umgesetzt. Ausbeute: 0.62 g (87% d.Th.)

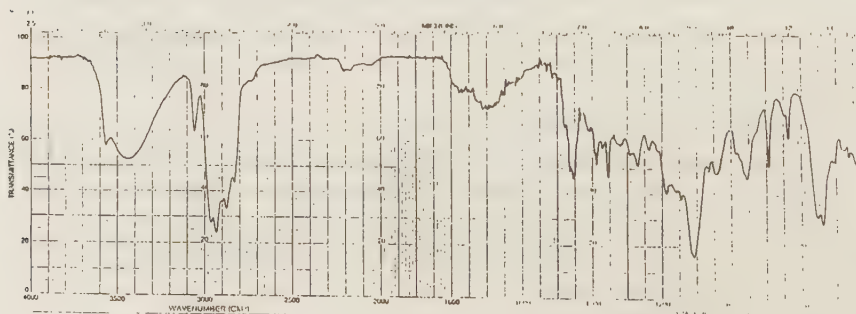
¹H-NMR: (80 MHz, CDCl₃) als Isomerengemisch



IR: (Film) als Isomerengemisch

u.a. 3600-3100 (O-H); 3060 (-CH=); 2960, 2930, 2900 (C-H); 2880, 2830 (OC-H); 1430 (-OH δ); 1355, 1270, 1190; 1110 (C-O); 1040, 960, 895, 840; 755, 740, 705 (C=C-H, C-Cl) cm⁻¹.

Abb. 76: IR-Spektrum (Film)

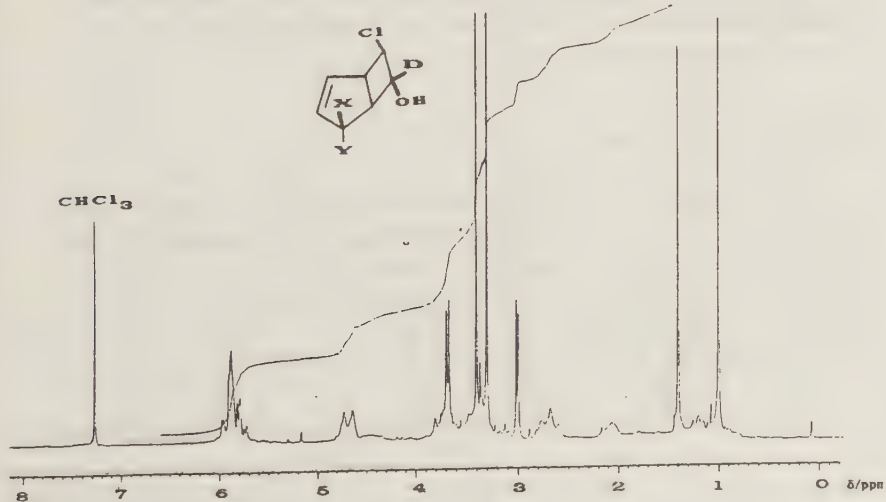
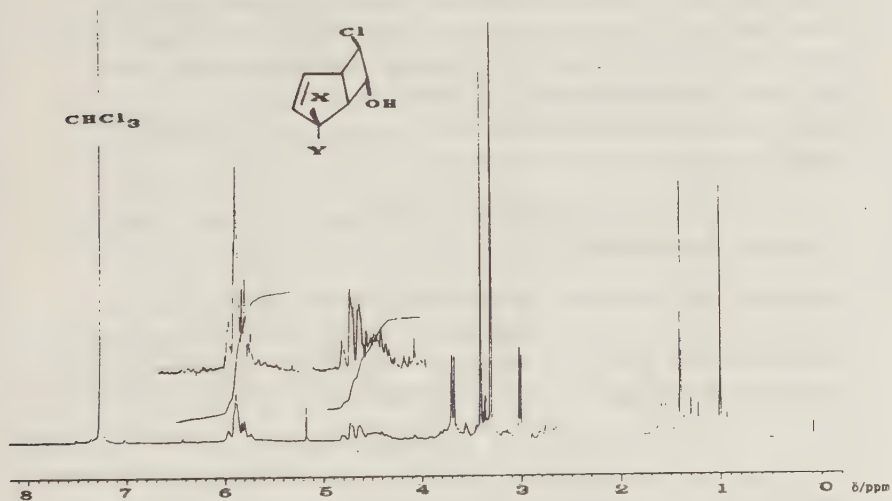


MS: als Isomerengemisch

u.a.

m / e = M⁺ fehlt; 158, 160 * (M⁺-C₂H₅O, 21%, 7%); 122 (M⁺-C₂H₅O-HCl, 28%); 109 (21%); 93 (121-CO, 48%); 91 (109-H₂O; 33%); 79 (C₆H₇⁺, 22%); 77 (C₆H₅⁺, 37%); 45 (C₂H₅O⁺, 100%); 39 (C₃H₃⁺, 20%).

Abb. 77: ¹H-NMR-Spektren (80 MHz, CDCl₃)



6.8.13 4-Methyl-4-methylmethoxy-endo-7-chlor-bicyclo[3.2.0] hept-2-en-6-ol-methansulfonsäureester und 6-Deutero-4-methyl-4-methylmethoxy-endo-7-chlor-bicyclo[3.2.0] hept-2-en-6-ol-methansulfonsäureester 147

Zu einer Lösung von 1.75 g (8.3 mmol) des Alkohols (als Gemisch der Stereoisomeren) und 1.03 g (9 mmol) Methansulfonsäurechlorid in 20 ml abs. Ether wird unter kräftigem Rühren 0.91 g (9 mmol) Triethylamin in 1 ml Ether getropft. Die Reaktion wird unter einer Argonatmosphäre bei einer Temperatur von 0°C (Eisbad) durchgeführt. Nach vollständiger Zugabe wird 10 min nachgerührt. Dann wäscht man die Reaktionslösung mit kalter Kochsalzlösung und trocknet über Na₂SO₄. Abziehen des Lösungsmittels ergibt das Mesylat als Isomerengemisch in quantitativer Ausbeute.

Bei der anschließenden Eliminierung des Mesylates wurde das Isomerengemisch ohne weitere Reinigung eingesetzt.

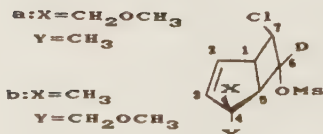
6-Deutero-4-methyl-4-methylmethoxy-7-chlor-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ol-methansulfonsäureester 147-d:

Die Synthese des deuterierten Methansulfonsäureesters erfolgt wie im Falle der Wasserstoffverbindung (s.o.) aus dem Alkohol mit MsCl / Et₃N in Ether. Man erhält so aus 2.57 g (12.7 mmol) des Alkohols (als Isomerengemisch) 3.26 g des Mesylats 147-d. Ausbeute: 91 % d.Th.

Durch Lösen des Isomerengemischs in Ether und Versetzen mit wenig Pentan läßt sich eines der Isomeren in kristalliner Form isolieren. Aufgrund seiner ¹H-NMR-spektroskopischen Daten ordnen wir diesem die Struktur des endo-Methyl-exo-methoxymethyl- Isomeren zu.

¹H-NMR: (80 MHz, CDCl₃)

δ / ppm = 1.05 (s, 4-CH₃); 3.68, 3.80 (AB, 4-CH₂OCH₃, J_{AB} = 8 Hz); 2.93-3.08 (5-H); 3.05 (s, SO₃CH₃); 3.38 (s, 4-CH₂OCH₃); 3.5-4.0 (m, 1-H, J_{1,7} = 7Hz); 4.72 (d, 7-H); 5.65-5.95 (m, 2-H, 3-H).



δ / ppm = 1.33 (s, 4-CH₃); 2.95, 3.02 (AB, 4-CH₂OCH₃, J_{AB} = 8 Hz); 2.93-3.08 (5-H); 3.05 (s, SO₃CH₃); 3.27 (s, 4-CH₂OCH₃); 3.68 (q, 1-H, J_{1,5} = 6 Hz, J_{1,7} = 7 Hz); 4.72 (d, 7-H); 5.77 (bs, 2-H, 3-H).

Abb. 78 : ¹H-NMR-Spektrum (80 MHz, CDCl₃) des Isomerengemisches

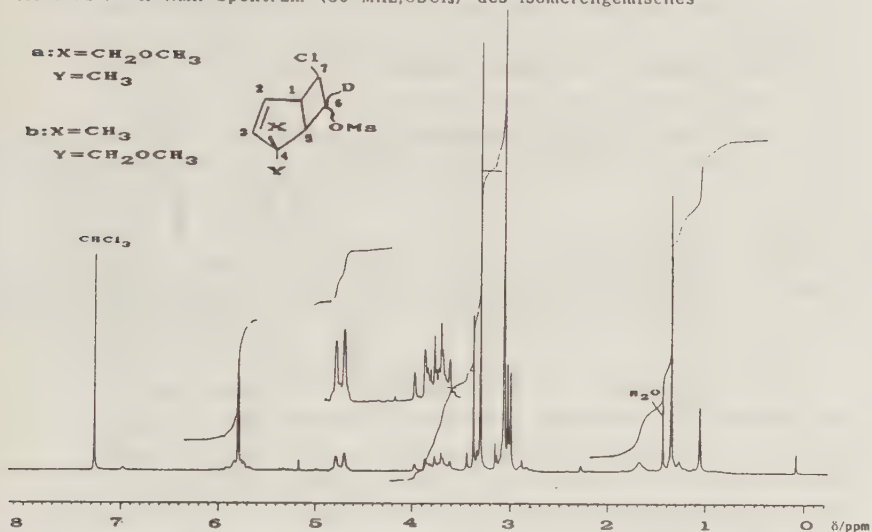
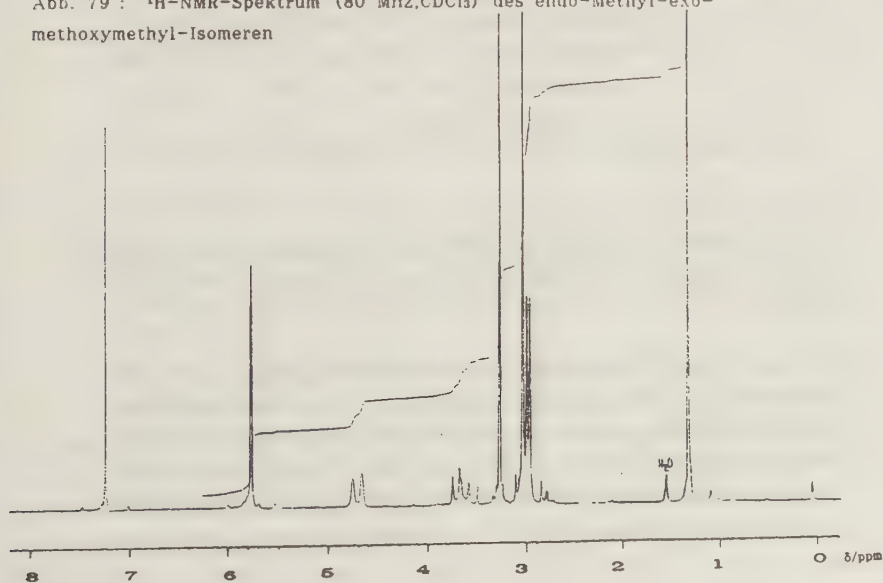


Abb. 79 : ¹H-NMR-Spektrum (80 MHz, CDCl₃) des endo-Methyl-exo-methoxymethyl-Isomeren

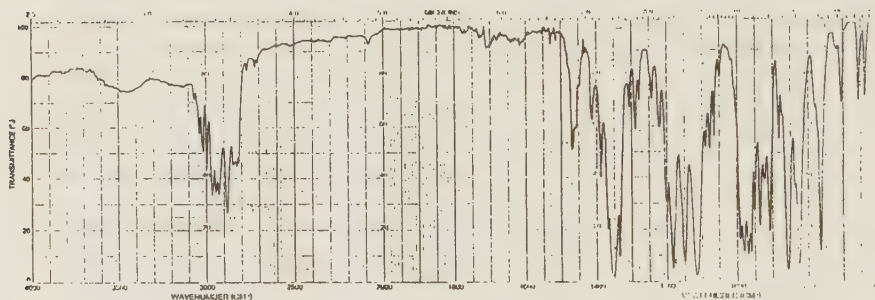


IR: (KBr Preßling) als Isomerengemisch

u.a.

3040,3020 ($-\text{CH}=\text{}$); 3000,2970,2950,2930 ($\text{C}-\text{H}$); 2880 (SCH_3); 2850,
2830,2810 ($\text{OC}-\text{H}$); 1470,1410,1390; 1355 (ROSO_2R); 1200, 1185,1150;
1110 ($\text{C}-\text{O}$); 990,980,970,960,935, 910,860,830,765 cm^{-1}

Abb. 80: IR-Spektrum (KBr Pille) von 147a,b



MS: (Isomerengemisch) u.a.

$m/e =$ M^+ fehlt; 236,238* ($M^+-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, 9%, 3%); 150 ($M^+-\text{CH}_3\text{SO}_3-$ Cl, 8%); 140,142* ($M^+-\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, 80%, 28%); 141,143* ($M^+-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CH}_3\text{SO}_3$); 124 (25%); 106 (141-Cl, 22%); 92 (141-DCI-CO, 23%); 79 (C_6H_7^+ , 27%); 45 ($\text{CH}_2\text{OCH}_3^+$, 100%).

* Cl-Isotopenmuster

6.8.14 4-Methyl-4-methylmethoxy-bicyclo[3.2.0]hepta-2.5-dien 131a,b und 6-Deutero-4-methyl-4-methylmethoxy-bicyclo[3.2.0]hepta-2.5-dien [6-D]-131a,b

In einem 100 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter mit Druckausgleich kondensiert man bei -78°C etwa 50 ml trockenen Ammoniak (KOH-Trockenturm) ein. 1 g Natriummetall werden darin gelöst. Zu dieser gut gerührten, tiefblauen Lösung tropft man bei -78°C das Gemisch der Chlormesylylate in 30 ml Ether. Nach einer Reaktionszeit von 1,5 h wird überschüssiges Natrium durch Zugabe von festem NH_4Cl zerstört.

Man entfernt die Kühlung und läßt den Ammoniak langsam abdampfen. Der Rückstand wird in 50 ml Wasser aufgenommen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel kann über eine kurze Vigreux- Kolonne abdestilliert werden. Überkondensieren der flüchtigen Bestandteile des Rückstands führt zu 0.84 g eines Produktgemisches, welches nach $^1\text{H-NMR}$ - und GC-Analyse aus den Bicycloheptadienen 131a und 131b im Verhältnis 1 : 1.4 besteht. Die gaschromatographische Trennung der Isomeren erfolgt wie bereits beschrieben.
Ausbeute: 67% d.Th. bez.auf den Alkohol

Die spektroskopischen Daten der Produkte sind identisch mit denen der aus den p-Toluolsulfonsäurehydrazonen 145a und 145b dargestellten Verbindungen.

Die Umsetzung des Deuterium-markierten Mesylats mit Na in flüssigem Ammoniak wurde analog der Reaktion der Wasserstoff-Verbindung durchgeführt. Aus 1.21 g (4.3 mmol) des Mesylats können so 0.4 g der deuterierten Bicycloheptadiene [6D]-131a und [6D]-131b gewonnen werden. Die Trennung der Produkte erfolgt durch präparative Gaschromatographie (siehe 6.8.10). Der D-Gehalt der Verbindungen wird aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Abb.81) (Integrationsverhältnis der Cyclobutenprotonen) zu 62.5 % ([6-D]-131a) bzw. 46.9 % ([6-D]-131b) bestimmt. Ausbeute: 62.8 %

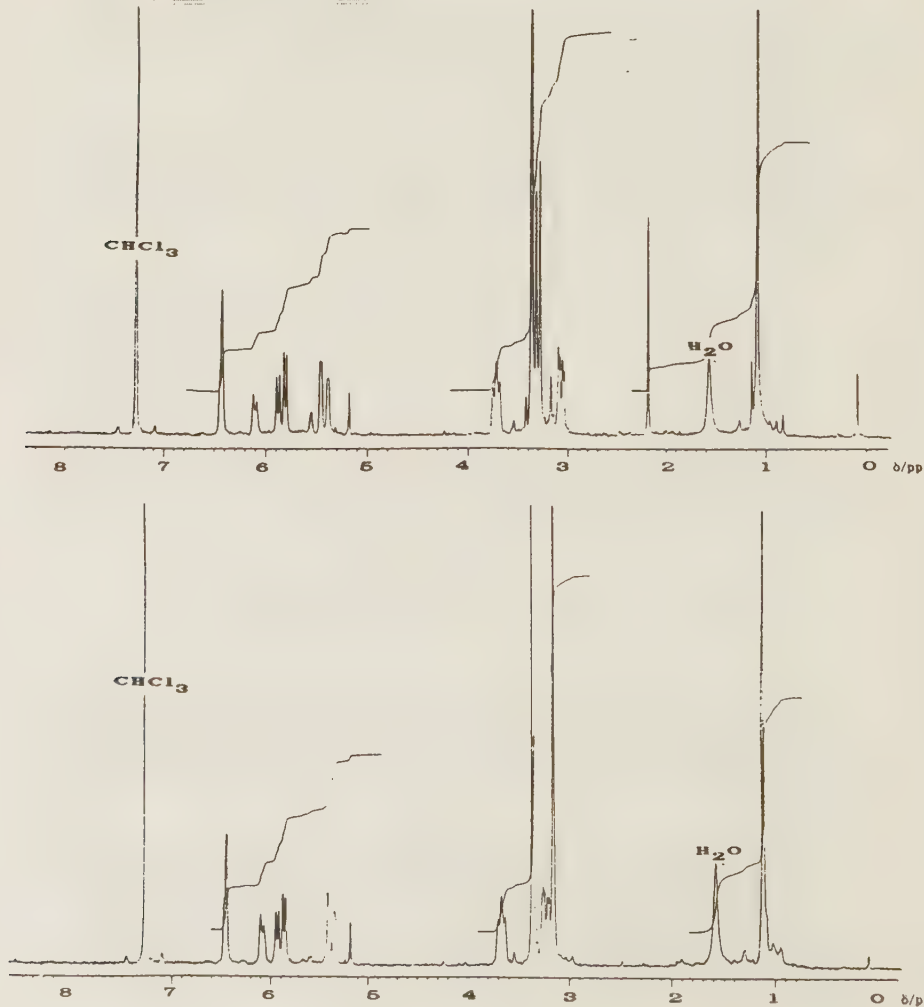
Eliminierung mit aktiviertem Zink bzw. Magnesium^{90),91)}

a) Wasserfreies Zinkchlorid (9.5 g, 69.7 mmol) wird in einem ausgeheizten Kolben unter Argon in 100 ml abs. THF gelöst und mit 5g (127,9 mmol) frisch geschnittenem Kalium zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Die Reaktionslösung wird dabei grauschwarz durch das entstehende, feinverteilte Zink.

Man gibt zu dieser Zinksuspension in THF in der Siedehitze 1g (3.6 mmol) des Chlormesylats (als Isomerengemisch) in 5ml THF und kocht noch 2 h am Rückfluß. Nach dem Abkühlen fügt man unter Argon (das Zn ist an der Luft selbstentzündlich) wässriges THF zu, bis sich die Reaktionsmischung weiß verfärbt hat. Die Suspension wird mit der gleichen Menge Pentan

versetzt, der Niederschlag abgesaugt, gründlich mit Pentan nachgewaschen und die vereinigten, organischen Phasen gewaschen (verd. HCl, NaHCO₃, H₂O) und getrocknet (MgSO₄). Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels werden die flüchtigen Produkte im Ölpumpenvakuum in eine Kühlfalle kondensiert.

Abb. 81 : ¹H-NMR-Spektren (80 MHz, C₆D₆) der teildeuterierten Produkte [6-D]-131a und [6-D]-131b



Man erhält auf diese Weise die Bicycloheptadiene 131a und 131b bzw. [6-D]-131a und [6-D]-131b in Ausbeuten zwischen 10-37% neben wechselnden Mengen nicht umgesetzten Ausgangsproduktes. Der Deuteriumgehalt der Verbindungen in C-6 ist jeweils > 90% (^1H -NMR).

b) Setzt man 0.7 g (7.5 mmol) wasserfreies Magnesiumchlorid (aus dem Hydrat durch Kochen mit Thionylchlorid frisch hergestellt) mit 0.44 g (13.5 mmol) Kalium in THF wie unter a) beschrieben um, so erhält man eine Suspension von aktivem Magnesium, welche mit 0.7 g (2.5 mmol) des Mesylats innerhalb 2-3 h in siedendem THF die Bicycloheptadiene 131a und 131b bzw. [6-D]-131a und [6-D]-131b in Ausbeuten zwischen ca.15-52% neben nicht umgesetztem Ausgangsprodukt liefert. Der Deuterierungsgrad der Produkte entspricht den bei der Zink-Eliminierung erhaltenen Werten.

Eliminierung mit K / THF

0.5g Kalium werden in der Siedehitze in THF aufgeschmolzen und durch Rühren fein verteilt (Schutzgas). Beim Abkühlen erhält man so eine Aufschlämmung von 12.6 mmol feinem Kaliumsand. 0.6 g (2.1 mmol) des Chlormesylats werden in 1.5 ml abs. THF gelöst und in einer Argonatmosphäre unter Rühren zugetropft. Nach der Zugabe erhitzt man noch ca. 10-15 min unter Rückfluß. Die gekühlte Reaktionsmischung wird tropfenweise mit ges. NH_4Cl -Lösung versetzt (Schutzgas!) und die entstehende, wässrige Lösung mit Ether extrahiert. Nach dem Waschen der etherischen Lösung mit Kochsalzlösung wird über MgSO_4 getrocknet. Abdestillieren des Lösungsmittels liefert 230 mg Produktgemisch, woraus nach gaschromatographischer Trennung die Diene rein erhältlich sind.

Ausbeute: 72.5% d. Th.

Der Gehalt an Deuterium an C-6 wird aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindungen zu jew.>95% bestimmt. Das ^2H -NMR Spektrum der Verbindungen zeigt ein Deuterium-Signal am Ort von C-7. Aus dem Intensitätsverhältnis der Signale im Deuterium Spektrum läßt sich der D-Gehalt an C-7 zu 9.6% bestimmen.

Setzt man das durch fraktionierte Kristallisation gewonnene Chlormesylat zur Eliminierung ein, so erhält man die Verbindung [6-D]-131b isomerenrein in 75 % Ausbeute.

a) 6-Deutero-exo-4-methyl-endo-4-methylmethoxy-bicyclo-[3.2.0]hepta-2.5-dien

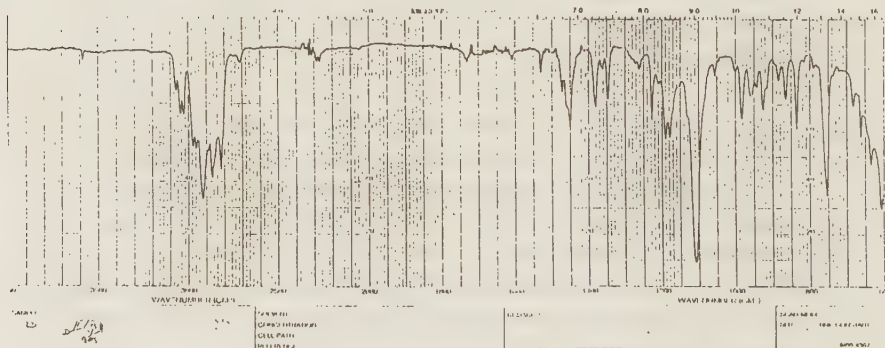
$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3) Tab. 34, Abb.28

$^2\text{H-NMR}$: (400 MHz, CCl_4 , CDCl_3 als Standard) Tab. 34, Abb.28

IR: (Film)

u.a. 3070,3050,3030 ($-\text{CH}=\text{}$); 2980,2960,2920,2870 (C-H); 2820 (OCH_3); 2290,2270 (C-D); 1450, 1380,1350,1230,1190,1180,; 1110(C-O-C); 980,955,935; 755($\text{C}=\text{C-H}$); 680,660,635,605 cm^{-1} .

Abb. 82 : IR-Spektrum (Film) von [6-D]-131a



MS: u.a.

m / e = 151 (M^+ , 2 %); 136 (M^+-CH_3 , 3 %); 119 ($\text{M}^+-\text{CH}_2\text{OH}$, 8%); 106 ($\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 100%); 80 (C_6DH_6^+ , 21%); 78 (C_6DH_4^+ , 16%); 45 ($\text{CH}_2\text{OCH}_3^+$, 16%); 39 (C_3H_3^+ , 10%).

b) 6-Deutero-endo-4-methyl-exo-4-methylmethoxy-bicyclo[3.2.0]hepta-2.5-dien

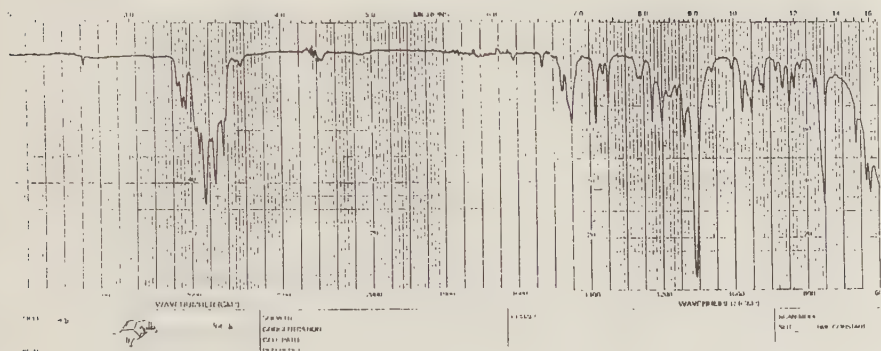
$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, CDCl_3) siehe Tab.34, Abb.29

IR: (Film)

u.a. 3070,3050,3030 ($-\text{CH}=\text{}$); 2980,2960,2920,2870 (C-H); 2820 (OCH_3); 2290,2270 (C-D); 1450, 1385,1350,1275,1200,1140; 1110 (C-O-C); 980, 950,920; 755 ($\text{C}=\text{C-H}\delta$); 660,635,625 cm^{-1} .

MS: identisch mit [6-D]-131a

Abb. 83: IR-Spektrum (Film) von [6-D]-131b



6.9 Thermisches Verhalten der Bicyclo[3.2.0]hepta-2.6-diene 131a und 131b bzw. [6-D]-131a und [6-D]-131b

6.9.1 ¹H-NMR-Thermolyse von 131a

20 mg des Bicyclo[3.2.0]heptadiens 131b werden in 0.5 ml Deuterobenzol aufgenommen, entgast und in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen im thermostatisierten Autoklaven bei 180°C thermolysiert (s.6.2). Die Reaktion wird ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Der Zerfall der Ausgangsverbindung erfolgt unter diesen Bedingungen mit einer Halbwertszeit von etwa 580 min. Als Produkte der Reaktion lassen sich zwei Verbindungen 150 und 151 NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch nachweisen, die im Verhältnis 67 : 33 gebildet und nach präparativer gaschromatographischer Trennung als 7-Methyl-7-methylmethoxy-cycloheptatrien 150 bzw. α-Methyl-styrol 151 identifiziert werden können. Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturangaben^{92),93)}. Die Bildung des stereoisomeren Bicycloheptadiens 131a läßt sich unter diesen Bedingungen im ¹H-NMR-Spektrum oder im Gaschromatogramm der Thermolyselösung nicht nachweisen. Führt man die Thermolyse der Verbindung in absolutiertem Deuterobenzol und in mit Triethylamin desaktivierten und silanisierten NMR-Röhrchen durch, so unterbleibt die Bildung des aromatischen Produktes, und man findet das Produkt der Epimerisierung 131a je nach Umsatz in Anteilen bis zu 10% neben dem Cycloheptatrien 150.

GC-Bedingungen:

analytisch :	Säule B ; Säulentemp.: 70°C
	$t_{R131a} = 2.0 \text{ min}; t_{R131b} = 2.2 \text{ min}; t_{R151} = 2.6 \text{ min};$
	$t_{R150} = 5.2 \text{ min}$
präparativ:	Säule J; Säulentemp.: 100°C ; 70 ml/min
	$t_{R151} = 11 \text{ min}; t_{R150} = 22 \text{ min}$

Zur Trennung der Epimeren siehe Abschn. 6.9.2

7-Methyl-7-methylmethoxy-cycloheptatrien 150

¹H-NMR: (80 MHz, CDCl₃) siehe Abb. 33

δ / ppm = 0.95 (s, 3H, 7-CH₃); 3.22 (s, 2H, 7-CH₂OCH₃); 3.33 (s, 3H, 7-CH₂OCH₃); 5.22 (dt, 2H, 1-H, 6-H, J_{1,2} = 9.4 Hz); 6.15 (m, 2H, 2-H, 5-H, J_{2,3} = 4.4 Hz, J_{2,4} = 2.4 Hz); 6.45 (dd, 2H, 3-H, 4-H).

6.9.2 Thermolysen im Strömungssystem :

In dem im allgemeinen Teil (6.2) näher beschriebenen Flow-System (das Quarzrohr wird mit Triethylamin entsäuert und im Vakuum ausgeheizt) werden jeweils 100 µl einer Lösung von 131a bzw. 131b in Benzol oder Pentan bei unterschiedlichen Drucken und Temperaturen thermolysiert, in dem mit Aceton/Trockeneis gekühlten Knie auskondensiert und anschließend gaschromatographisch analysiert. Der jeweilige Druck wird mit einem Vakuumkonstanthalter eingestellt. Die Tabelle 35 zeigt anhand repräsentativer Beispiele die Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von Temperatur und Kontaktzeit.

6.9.3 Thermolysen in Lösung.

Es werden jeweils 1% ige Lösungen der Epimeren 131a und 131b sowie [6-D]-131a und [6-D]-131b in absolutem Benzol mit gleichen Mengen an o-Xylol als Standard versetzt und nach dem bereits beschriebenen Verfahren (s.6.2 und 6.4.2) in deaktivierten Schmelzpunktröhrchen thermolysiert. Die Thermolyse wird bei 179.3°C, 208.7°C und 212.7°C durchgeführt. Die zeitabhängige Produktverteilung zeigen die Tabellen 53-55. Der Konzentrations-Zeit-Verlauf wurde entsprechend Schema 50 mit Hilfe einer Simplex-Rechnung simuliert (siehe S.106). Die Güte der Anpassung zeigen die Tabellen 53-55. Die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 36 (S.107) zusammengefaßt.

GC-Bedingungen:

Säule A ; Säulentemp.: 100°C

t_R o-Xylol = 6.5 min ; t_{R131a} = 9.0 min ;

t_{R131b} = 9.4 min ; t_{R150} = 12.8 min .

Tabelle 53: experimentelle und simulierte Konzentrations-Zeit Daten der Thermolyse von 131a und 131b bei 179.3°C

t / s		131-a [%]	131-b [%]	150 [%]	Summe [%]
0	Start	99.61	0.39	0.00	100.0
7380	experiment..	82.92	4.27	12.82	100.00
	berechnet:	82.47	4.34	13.18	99.99
16740	experiment..	66.41	7.44	26.16	100.00
	berechnet:	65.07	7.48	24.48	99.99
27740	experiment..	48.20	9.36	42.44	100.00
	berechnet:	49.44	9.30	41.24	99.98
33720	experiment..	42.57	9.89	47.54	100.00
	berechnet:	42.65	9.72	47.62	99.98
57060	experiment..	24.30	9.13	66.57	100.00
	berechnet:	24.21	9.19	66.55	99.95
58380	experiment..	23.43	9.12	67.45	100.00
	berechnet:	23.46	9.10	67.39	99.95
0	Start :	0.095	99.91	0.0	100.00
14280	experiment..	4.93	71.17	23.90	100.00
	berechnet:	4.92	70.66	24.41	99.99
33720	experiment..	7.21	44.19	48.59	100.00
	berechnet:	7.11	44.54	48.32	99.97
40440	experiment..	7.26	38.50	54.23	100.00
	berechnet:	7.21	38.08	54.68	99.97
58380	experiment..	6.74	24.91	68.35	100.00
	berechnet:	6.69	25.21	68.06	99.96
74160	experiment..	5.73	17.53	76.75	100.00
	berechnet:	5.78	17.67	71.04	99.95

Tabelle 54: experimentelle und simulierte Konzentrations-Zeit Daten der Thermolyse von [6-D]-131a und [6-D]-131b bei 179.3°C

t / s		[D]-131-a [%]	[D]-131-b [%]	[D]-150 [%]	Summe [%]
0	Start	99.86	0.14	0.00	100.0
16740	experiment..	69.68	7.39	22.92	100.00
	berechnet:	68.36	7.11	24.48	99.95
27740	experiment..	53.02	9.66	37.27	100.00
	berechnet:	53.53	9.21	37.20	99.98
33720	experiment..	47.28	10.17	42.55	100.00
	berechnet:	46.93	9.81	43.19	99.39
48600	experiment..	32.42	9.83	57.75	100.00
	berechnet:	33.97	10.22	55.72	99.91
57060	experiment..	29.39	9.90	60.71	100.00
	berechnet:	28.35	9.99	61.56	99.90
58380	experiment..	27.48	9.66	62.86	100.00
	berechnet:	27.56	9.94	62.40	99.90
0	Start :	0.0	100.00	0.0	100.00
14280	experiment..	4.96	74.14	20.89	100.00
	berechnet:	4.71	74.02	21.24	99.98
33720	experiment..	7.55	49.60	42.85	100.00
	berechnet:	7.28	49.57	43.09	99.94
40440	experiment..	7.72	43.61	48.67	100.00
	berechnet:	7.55	43.25	49.13	99.94
58380	experiment..	7.20	29.87	62.93	100.00
	berechnet:	7.39	30.22	62.31	99.92
74160	experiment..	6.43	22.26	71.31	100.00
	berechnet:	6.69	22.18	71.04	99.91

Tabelle 55: experimentelle und simulierte Konzentrations-Zeit Daten der Thermolyse von 131a und 131b bei 208.7°C

t / s		131-a	131-b	150	Summe
		[%]	[%]	[%]	[%]
0	Start	99.61	0.39	0.00	100.0
1920	experiment.:	53.23	8.55	38.22	100.00
	berechnet:	54.68	8.58	36.62	99.88
3840	experiment.:	30.71	9.46	59.83	100.00
	berechnet:	30.54	9.42	59.85	99.81
5880	experiment.:	18.49	7.71	73.80	100.00
	berechnet:	16.76	7.74	75.27	99.76
7320	experiment.:	11.09	6.17	82.74	100.00
	berechnet:	11.09	6.24	82.41	99.75
0	Start :	0.095	99.91	0.0	100.00
1920	experiment.:	6.21	55.02	38.77	100.00
	berechnet:	6.33	56.23	37.36	99.92
3840	experiment.:	7.06	32.65	60.29	100.00
	berechnet:	7.01	32.17	60.69	99.86
5880	experiment.:	5.73	18.75	75.52	100.00
	berechnet:	5.78	18.07	75.97	99.82
7320	experiment.:	4.52	12.53	82.95	100.00
	berechnet:	4.66	12.15	83.00	99.81

mittl. Respons : 0.71006

Schrittweite : 200.0

¹H-NMR Thermolysen von [6-D]-131a und [6-D]-131b

37 mg der Deuteriumverbindung [6-D]-131a (verunreinigt mit 1.7% des Diastereomeren [6-D]-131a) werden nach der gleichen Methode in 0.7 ml abs. Deuterobenzol in Gegenwart von 5 µl Hexamethyldisilazan im desaktivierten NMR-Röhrchen umgelagert. Der Umsatz wird im ¹H-NMR-Spektrum der Thermolyselösung verfolgt. Die Probe wird nach 35 min bei einer Temperatur von 220°C geöffnet und gaschromatographisch analysiert. Das Produktverhältnis [6-D]-131a : [2,6-D]-131b : [2-D]-150 beträgt 45.7 : 9.1 : 45.2 . Die Thermolyse von 55mg [6-D]-131b (verunreinigt mit 3.1% des Diastereomeren [6-D]-131a) in Deuterobenzol führt nach 20 min bei 220°C zu einem gaschromatographisch bestimmten Produktverhältnis von [2,6-D]-131a : [6-D]-131b : [2-D]-150 = 7.1 : 68.8 : 24.2

Anschließend werden die Produktmischungen gaschromatographisch getrennt (GC-Bedingungen s.o.) und die Produkte ¹H-NMR- und ²H-NMR-spektroskopisch auf ihren Deuteriumgehalt analysiert. Durch Vergleich der relativen Intensitäten der einzelnen NMR-Signale ist so eine Unterscheidung der regioisomeren Verbindungen [6-D]-131a und [2-D]-131a bzw. [6-D]-131b und [2-D]-131b möglich. (Abb.30-32, Tab.37-38).

Mit den so erhaltenen Konzentrations-Zeit-Werten haben wir nun Simplex Anpassungen entsprechend dem kinetischen Schema 50 sowie dem erweiterten Schema 52 durchgeführt. Die entsprechenden Daten sind in den folgenden Tabellen (Tab. 56-58) zusammengefaßt.

Tabelle 56 : experimentelle und simulierte Konzentrations-Zeit Daten der ^1H -NMR-Thermolyse von [6-D]-131a und [6-D]-131b bei 220.0°C. Auswertung gemäß Schema 50.

t / s		[2.6-D]131a [%]	[2.6-D]131b [%]	[2-D]150 [%]	Summe [%]
0	Start :	98.30	1.70	0	100
2100	exp.:	45.70	9.10	45.20	100
	ber.:	45.64	9.04	45.14	99.8
0	Start :	3.09	96.91	0	100
1200	exp.:	7.06	68.80	24.14	100
	ber.:	7.03	68.77	24.17	99.97

mittl. Respons : 0.3623

Schrittweite : 200.0

Tabelle 57 : experimentelle und simulierte Konzentrations-Zeit Daten der ^1H -NMR-Thermolyse von [6-D]-131a und [6-D]-131b bei 220.0°C. Auswertung gemäß Schema 52 bei frei variierten Geschwindigkeitskonstanten.

t / s		[6D]131a [%]	[6D]131b [%]	[2D]131b [%]	[2D]131a [%]	[2D]150 [%]	Summe [%]
0	Start:	98.30	1.70	0	0	0	100
2100	exp.:	45.70	2.5	6.6	0	45.2	100
	ber.:	45.61	2.38	6.5	0.21	45.11	99.81
0	Start:	3.09	96.91	0	0	0	100
1200	exp.:	2.0	68.8	0	5.1	24.1	100
	ber.:	1.99	68.70	0.20	4.98	24.09	99.96

mittl. Respons : 0.12022

Schrittweite : 200.0

Tabelle 58 : experimentelle und simulierte Konzentrations-Zeit Daten der ^1H -NMR-Thermolyse von [6-D]-131a und [6-D]-131b bei 220.0°C. Auswertung gemäß Schema 52 mit $k_4 = 0.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

t / s		[6D]131a [%]	[6D]131b [%]	[2D]131b [%]	[2D]131a [%]	[2D]150 [%]	Summe [%]
0	Start:	98.30	1.70	0	0	0	100
2100	exp.:	45.70	2.5	6.6	0	45.2	100
	ber.:	45.60	2.37	6.50	0.24	45.10	99.81
0	Start:	3.09	96.91	0	0	0	100
1200	exp.:	2.0	68.8	0	5.1	24.1	100
	ber.:	2.38	68.57	0.21	4.84	24.96	99.96

mittl. Respons : 0.20724

Schrittweite : 200.0

6.10 Versuche zur Darstellung von 3-Methyl-3-carbomethoxy- bzw. 3-Methyl-3-methylmethoxytricyclo[3.2.0.0^{2,4}]hept-6-en 152a,b

6.10.1. 2-Brom-1-methyl-1-carbomethoxycyclopropan 156a

Ausgehend von Methacrylsäuremethylester stellten wir das Bromcyclopropan 156a nach Literaturangaben^{98),102)} her. Die Ausbeuten und spektroskopischen Daten der Verbindungen entsprachen der Literatur.

6.10.2. Methallyliodid⁹⁹⁾

In Abwandlung der Literaturvorschrift⁹⁹⁾ wurde Methallyliodid auf folgende Weise dargestellt:

In einem 1l Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und CaCl₂-Trockenrohr werden 150 g (1 mol) Natriumjodid in der dazu erforderlichen Menge (ca. 700 ml) abs. Aceton gelöst. Unter Rühren tropft man 80 g (0.88 mol) Methallylchlorid zu. Sofort beginnt sich NaCl abzuscheiden. Bei Zimmertemperatur wird über Nacht nachgerührt, der Niederschlag abgenußt und mit wenig Aceton nachgewaschen. Zunächst entfernt man das Lösungsmittel im schwachen Wasserstrahlvakuum, der Rückstand wird dann bei 3-5 Torr destilliert. Man erhält 100g Produkt, welches sich bei längerem Stehen oder unter Lichteinfall zersetzt.

Sdp_{3-5mm.}: 25-30°C (Lit.⁹⁹⁾: 25-30°C/3-5mm)

Ausbeute: 62 % d.Th. (Lit.⁹⁹⁾: 12 %)

¹H-NMR: (80 MHz, CDCl₃)

δ / ppm = 1.87 (dd, 3H, 2-CH₃, J_{1c,4}=2.5Hz, J_{11,4}=4Hz);
3.88 (d, 2H, 3-H, J_{1c,3}= 2Hz); 4.87 (m, 1H,
1t-H, J_{1c,1t}= 4Hz); 5.15 (m, 1H, 1c-H).

IR: (Film)

u.a. 3080 (=CH₂); 2980,2950,2920 (C-H); 1640 (C=C st); 1440,
1380, 1160; 900 (R₂C=CH₂δ); 790, 760 (-CH₂) cm⁻¹.

MS: u.a.

m / e = 182 (M⁺, 25%); 128 (H⁺, 1%); 127 (I⁺, 5%);
55 (M⁺-I, 100%); 39 (C₃H₃⁺, 26%).

6.10.3 Methallylmethylether 154b

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Gas-einleitungsrohr stellt man sich durch portionsweises Einbringen von 0,69 Grammäquivalent Natrium in 150 ml abs. Methanol(unter Argon) eine Natriummethanolat-Lösung her. Man tropft 100 g (0.55 mol) Methallyliodid so zu, daß die Mischung leicht siedet. Nach einiger Zeit beginnt sich NaI abzuscheiden. Durch 3 1/2 stündiges Kochen am Rückfluß wird die Reaktion vervollständigt. Über eine 20 cm Vigreux-Kolonne destilliert man den Methallylmethylether ab. Da dieser mit dem Methanol ein Azeotrop bildet, sammelt man die Fraktion mit einem Siedebereich von 50-68°C, wäscht mit konz.Kochsalzlösung und trocknet über MgSO₄. Der Ether wird dann nochmals destilliert.

Ausbeute: 34 g (72% d.Th. bez. auf Methallyliodid) . Sdp₇₆₀ = 56°C
Die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung entsprechen den in der Literatur angegebenen.

¹H-NMR: (80 MHz, CDCl₃)

δ / ppm = 1.75 (m, 3H, 2-CH₃); 3.33 (s, 3H, CH₂OCH₃); 3.82 (bs, 2H, CH₂OCH₃); 5.93 (m, 2H, 1-H).

MS: u.a.

m / e = 86 (M⁺, 33%); 71 (M⁺-CH₃, 100%); 55 (M⁺-OCH₃); 45 (C₂H₅O⁺, 41%); 41 (M⁺-C₂H₅O, 76%); 39 (C₃H₃⁺).

6.10.4 2,2-Dibrom-1-methyl-1-methoxymethylcyclopropan 155b

30 g (0.35 mol) Methallylmethylether werden in 200 g (0.8 mol) Bromoform gelöst und unter Zusatz von 5 ml Ethanol, 60 ml Methylenchlorid und 150 ml 50 proz. Natronlauge sowie ca. 1g Benzyltriethylammoniumchlorid im Dreihalskolben mit KPG-Rührwerk und Rückflußkühler zur Reaktion gebracht. Man rührt bei 50°C intensiv 20-24 h lang. Der Umsatz wird ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion gießt man die Mischung in 500 ml Wasser, trennt die Phasen und extrahiert die wässrige Phase nochmals mit Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Kochsalzlösung gewaschen und über CaCl₂ getrocknet. Man entfernt das Methylenchlorid unter reduziertem Druck und destilliert dann das Produkt über eine 15 cm Vigreux-Kolonne vom überschüssigen Bromoform ab.

Ausbeute: 65g (72 % d.Th. bez. auf Methallylmethylether) Sdp₇₆₀ = 90°C

¹H-NMR: (80 MHz, CDCl₃)

δ / ppm = 1.45 (d, 1H, 3t-H, J_{3c,3t} = 7.6 Hz); 1.48 (s, 3H, 2-CH₃);
1.58 (d, 1H, 3c-H, J_{3c,3t}); 3.40 (s, 3H, 2-CH₂OCH₃);
3.52 (s, 2H, 2-CH₂OCH₃).

IR: (Film)

u.a. 2990, 2960, 2930, (C-H); 2820 (OCH₃); 1110 (C-O-C); 910, 790,
760 cm⁻¹.

MS: m / e = M⁺ fehlt; 211, 213, 215** (M⁺-C₂H₅O, 3.8%, 6%, 2.8%); 131.

u.a. 133, 135** (M⁺-C₂H₅O-HBr, 2.3%, 3.4%, 2.4%); 72 (M⁺-
CBr₂-CH₂, 39%); 45 (C₂H₅O⁺, 100%); 39 (C₃H₃⁺, 15%).

** Br₂ Isotopenmuster

Abb. 82: IR-Spektrum (Film) von 155b

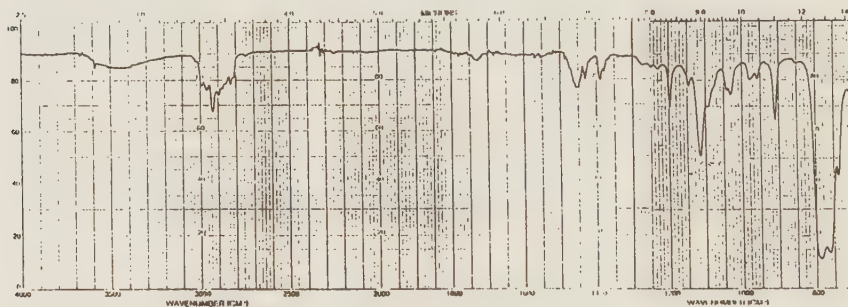
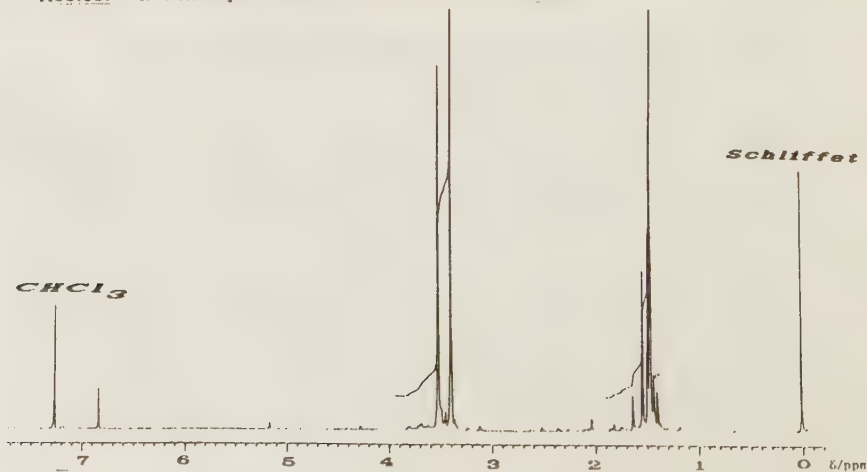


Abb. 83: ¹H-NMR-Spektrum (80 MHz, CDCl₃) von 155b



6.10.5 2-Brom-1-methyl-1-methoxymethylcyclopropan 156b

22g (82 mmol) des Dibromcarbenadduktes 155b und 10 g Zinkpulver werden in 50 ml Ethanol aufgeschlämmt. Unter kräftigem Rühren tropft man langsam und unter äußerer Kühlung (Eisbad) 10 ml konz. HCl hinzu. Man achtet darauf, daß die Innentemperatur einen Wert von 20°C nicht überschreitet. Nach vollendeter Zugabe wird noch 1 h nachgerührt. Die Mischung gießt man in die doppelte Menge Wasser, extrahiert zweimal mit je 100 ml Ether und trocknet über Na₂SO₄. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt im Wasserstrahlvakuum destilliert. Das Produkt besteht aus einem Gemisch zweier Diastereomerer (Z und E) im Verhältnis ca. 30 : 70 (¹H-NMR). Diese werden zur Darstellung des Cyclopropens nicht getrennt.

Ausbeute: 9.3 g (63 % d.Th.) Sdp_{760mm} : 73-76°C

¹H-NMR: (80 MHz, CDCl₃)

Z-Isomeres :

δ / ppm = 0.80 (dd, 2H, 3-Ht, J_{3,3} = 6.5Hz, J_{2,3c} = 4.5Hz); 1-1.3 (dd, 1H, 3-Hc); 1.19 (s, 3H, 1-CH₃); 2.85 (dd, 1H, 2-H, J_{2,3t} = 7Hz); 3.35, 3.5 (AB, 2H, 1-CH₂OCH₃, J_{A,B} = 12Hz); 3.4 (s, 3H, 1-CH₂OCH₃).

E-Isomeres :

δ / ppm = 0.65 (dd, 1H, 3-Ht, J_{3,3} = 6.5Hz, J_{2,3c} = 4.5Hz); 1.05 (s, 1H, 3-Hc); 1.30 (s, 3H, 1-CH₃); 2.98 (dd, 1H, 2-H, J_{2,3} = 8Hz); 3.15, 3.30 (AB, 2H, 1-CH₂OCH₃, J_{A,B} = 10Hz); 3.3 (s, 3H, 1-CH₂OCH₃).

IR: (CDCl₃) als Isomerengemisch

u.a. 2990, 2930, 2895 (C-H); 2830, 2750 (OCH₃); 1450, 1390, 1200; 1110 (C-O-C); 960 cm⁻¹.

MS: als Isomerengemisch u.a.

m / e = M⁺ fehlt, 133, 135* (M⁺-C₂H₅O, 32%, 0,36%); 99 (M⁺-Br, 12%); 72 (C₄H₈O⁺, 100 %); 45 (C₂H₅O⁺, 45%); 41 (C₃H₅⁺, 41%); 39 (C₃H₃⁺, 23%).

* Br Isotopenmuster

Abb. 83: IR-Spektrum (CDCl_3) von 156b

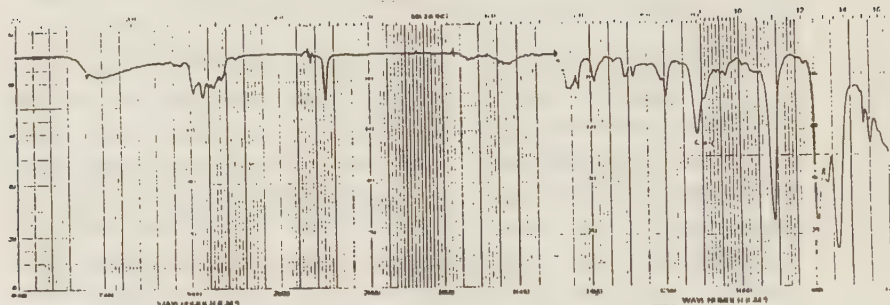
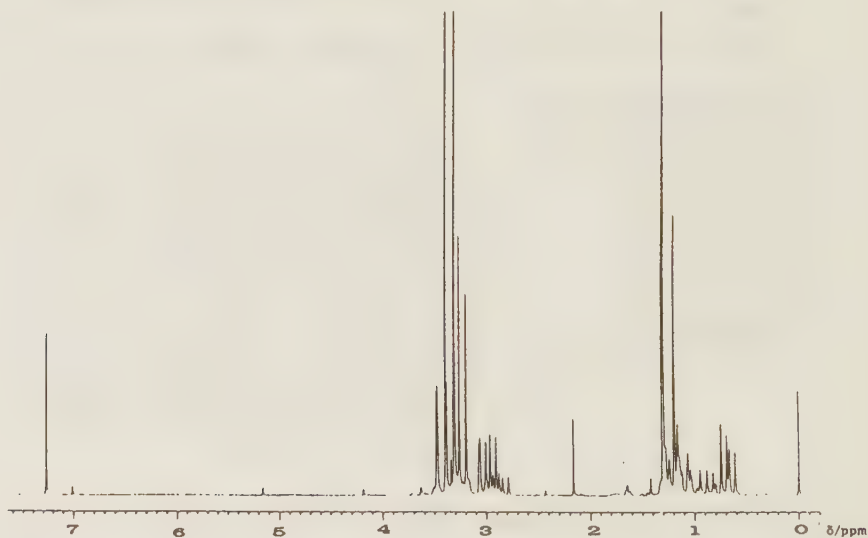


Abb.84: ^1H -NMR-Spektrum (80 MHz, CDCl_3) von 156b



6.10.6 3-Methyl-3-methylmethoxycyclopropen 153b

Zu einer Lösung von 5.2 g (48 mmol) Kaliumtert.butanolat in 10 ml mit CaH absolutiertem Dimethylsulfoxid werden unter Argon 4g (21 mmol) des Bromidgemisches 156b so zugetropft, daß die Temperatur der Reaktionsmischung sich in einem Bereich von 25–35°C bewegt. Man rührt eine halbe Stunde nach und gibt dann 20 ml Pentan und 50 ml Wasser zu. Die Phasen

werden getrennt, die wässrige Phase mit 10 ml Pentan nachgewaschen und die vereinigten organischen Phasen nacheinander zweimal mit je 20 ml Wasser und einmal mit ges.Kochsalzlösung ausgeschüttelt. Man trocknet über NaSO_4 und destilliert das Lösungsmittel über eine kurze Kolonne ab. Das Produkt zieht man dann in eine gekühlte (Aceton Trockeneis) Falle. Zur Bestimmung der spektroskopischen Eigenschaften wird das Produkt gaschromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 1.5 g (73 % d.Th.)

GC-Bedingungen: Säule F ; Säulentemp.: 55°C
 Inj.temp.: 100°C ; Det.temp.: 80°C
 $t_{R.153b} = 13 \text{ min}$

$^1\text{H-NMR}$: (80 MHz, Aceton- d_6) siehe S.120/1-Abb.35,Tab.43

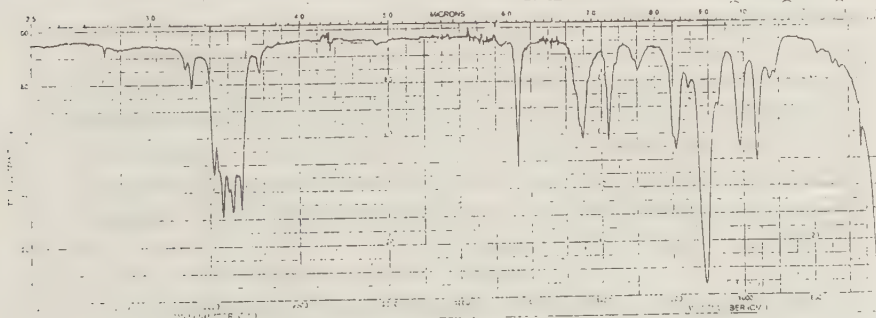
IR: (Film)

u.a. 3140,3100,2980,2900,2870 (=CH- u. C-H); 2820, 2720 (OCH_3);
 1635 (-C=C-); 1450,1380,1190,1110 (C-O-C); 1010,960 cm^{-1} .

MS: u.a.

m / e = 98 (M^+ ,0.8%); 97 (M^+-H , 3.5%); 83 (M^+-CH_3 ,13%); 72
 ($\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_2$,24%); 67 (M^+-OCH_3 ,8%); 53 ($\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$,100%);
 45 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$,28%); 39 (C_3H_3^+ ,26%).

Abb.85: IR-Spektrum (Film) von 153b



Die Eliminierung des 2-Brom-cyclopropanesters 156a zum Cyclopropen suchten wir bei 20-30°C nach der gleichen Methode zu erreichen. Zusätzlich tropften wir eine Lösung von 156a unter reduziertem Druck in eine 100°C heiße Lösung von Kalium-tert.-Butanolat in DMSO. Flüchtige Produkte kondensierten dabei in einer mit Aceton/Trockeneis gekühlten Falle. In keinem Fall konnte das Cyclopropen 153a als Produkt nachgewiesen werden.

6.10.7 Cyclobutadieneisentricarbonyl-Komplex

Die Darstellung des Eisentricarbonyl-Komplexes von Cyclobutadien erfolgte nach den Angaben in der Literatur¹⁰⁵⁾ ausgehend von Cyclooctatetraen in vier Schritten. Die spektroskopischen Eigenschaften des Komplexes entsprachen den in der Literatur beschriebenen.

6.10.8 3-Methyl-3-methylmethoxy-tricyclo[3.2.0.0.2⁴]hept-6-en 152b

Methode a: 0.7 g (7,1 mmol) des Cyclopropens 46 werden in 20 ml 95% wässrigem Aceton gelöst und bei 0°C mit 0.9 g (4.7 mmol) Cyclobutadien-Komplex versetzt. Unter starkem Rühren gibt man 9g (18 mmol) Cer(IV)ammoniumnitrat portionsweise hinzu. Die Reaktion kann mit Hilfe eines Blasen Zählers anhand der CO-Entwicklung verfolgt werden. Wenn kein CO-Gas mehr entsteht, gibt man die Reaktionsmischung zu ca. 70 ml ges. CaCl₂-Lösung von -5°C. Diese wird dann mit 4 Portionen zu je 15 ml Pentan ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über MgSO₄ filtriert man über 5 cm Kieselgel und destilliert das Pentan mit Hilfe einer kurzen Kolonne ab. Das Rohprodukt (0.6 g) besteht laut ¹H-NMR Spektrum aus nicht umgesetztem Cyclopropen 153b (ca. 40%), sowie aus zwei weiteren Produkten im Verhältnis ca. 1 : 4. Diese können durch präparative Gaschromatographie vom Cyclopropenderivat getrennt werden. Durch Vergleich ihrer ¹H-NMR-spektroskopische Daten mit der Literatur¹⁰⁶⁾ läßt sich diesen die Struktur von Dimeren des Cyclobutadiens zuweisen. Wie beschrieben¹⁰⁶⁾, entsteht bei der Reaktion bevorzugt das endo-Addukt. Die gewünschten, tricyclischen Addukte des Cyclopropenderivates an Cyclobutadien werden unter diesen Reaktionsbedingungen nicht gefunden.

Methode b: 0.3 g (3 mmol) des Cyclopropens werden in 5 ml abs.Pyridin mit 1.73 g (3.9 mmol) Bleitetraacetat versetzt und unter Argon auf 0°C

abgekühlt. Zu dieser Mischung tropft man unter intensivem Rühren 200 mg Eisenkomplex in 2 ml Pyrldin. Die Zugabe erfolgt so langsam (ca.3h), daß nur allmähliche CO-Entwicklung beobachtet wird. Die Aufarbeitung erfolgt durch Eingießen in Wasser, erschöpfendes Extrahieren mit Pentan und Waschen der organischen Phase mit CuSO_4 Lösung. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Reaktionsprodukt NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch untersucht. Man findet als Hauptprodukt der Reaktion wieder die Dimeren. Wie das ^1H -NMR Spektrum des Produktes zeigt, wurden andere olefinische Produkte nicht in signifikanten Mengen gebildet.

Methode c: 1.5 g (15.3) mmol des Cyclopropens und 0.45 g (2.3 mmol) Cyclobutadien-Eisenkomplex werden mit 1ml Aceton verdünnt und bei 0°C unter Argon portionsweise mit Cer(IV)ammoniumnitrat versetzt. Sobald bei weiterer Zugabe kein CO mehr gebildet wird, arbeitet man wie unter a) beschrieben auf. Das ^1H -NMR Spektrum des Rohproduktes zeigt wenig Dimere sowie weitere olefinische Signale im Bereich 6 - 6.5 ppm (Cyclobuten-Absorption). Präparative gaschromatische Reinigung führt zu 3 Fraktionen, die ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht werden.

Ausbeute ca: 15-20 mg (2,9-4,3% d.Th.)

GC- Bedingungen :

analytisch: Säule B ; Säulentemp.: 70°C

$t_{R, F1} = 1.7 \text{ min}$, $t_{R, F2} = 2.6 \text{ min}$, $t_{R, F3} = 2.9 \text{ min}$

präparativ: Säule J ; Säulentemp.: 100°C

Flow 120 ml / min

$t_{R, F1} = 9 \text{ min}$, $t_{R, F2} = 16 \text{ min}$, $t_{R, F3} = 17.5 \text{ min}$

Fraktion 1 :

Zeigt ein komplexes ^1H -NMR Spektrum. Da Absorptionen im olefinischen Bereich fehlen, wurde die Substanz nicht weiter charakterisiert.

Fraktion 2 :

enthält als Hauptprodukt den anti-Tricyclus 152b'

^1H -NMR: (80 Mhz, CDCl_3) siehe Abb.36,S.124

δ / ppm = 1.07 (s, 3H, 3- CH_3); 1.78 (m, 2H, 2-H, 4-H); 2.98 (m, 2H, 1-H, 5-H); 3.4 (s, 3H, 3- CH_2OCH_3); 3.55 (s, 2H, 3- CH_2OCH_3); 6.38 (m, 2H, 6-H, 7-H).

Fraktion 3:

Enthält als Hauptprodukt den anti-Tricyclus 152b''

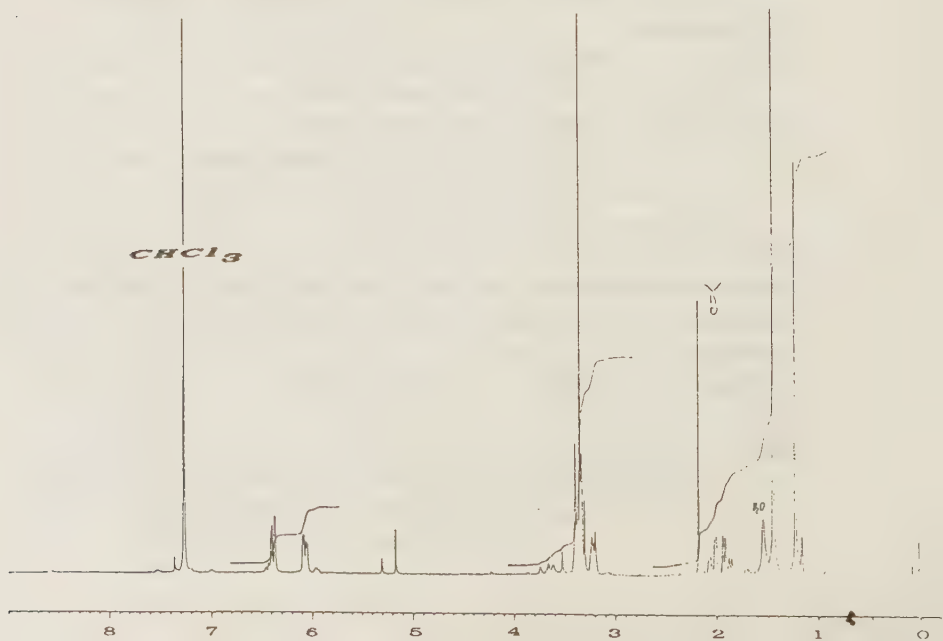
$^1\text{H-NMR}$: (80 Mhz, CDCl_3) siehe Abb.37,S.124

δ / ppm = 1.22 (s,3H,3- CH_3); 1.75 (m,2H,2-H,4-H); 2.90 (m,2H,1-H,5-H); 3.33 (s,3H,3- CH_2OCH_3); 3.07 (s, 2H, 3- CH_2OCH_3); 6,38 (m,2H,6-,7-H).

Die Zuordnung der anti-Stereochemie der Verbindungen 152b' und 152b'' folgt durch Vergleich mit den spektroskopischen Daten des Stammsystems und der entsprechenden Dimethylsubstituierten Verbindung (Tab.44). Die Thermolyse von 152b' in C_6D_6 (im desaktivierten, abgeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen) bei 150°C liefert als Hauptprodukt das entsprechend substituierte Cycloheptatrien (GC). Da die Verbindungen in nur geringer Ausbeute anfallen und die Isomeren schwer zu trennen sind, wurde auf eine weitere Analyse verzichtet.

Durch Kurzwegdestillation ließ sich aus der Reaktionslösung ein weiteres Produkt 157 isolieren, welches unter den Bedingungen der Gaschromatographie nicht stabil ist.

Abb.86: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (80 MHz, CDCl_3) von 157



Literaturverzeichnis

1. H.Meier und K.-P.Zeller *Angew.Chem.* **89**,876 (1977)
- 2.a) T.C.Clerke, C.A.Wendling, R.G.Bergman *J.Am.Chem.Soc.* **99**, 2740 (1977)
b) P.S.Engel u. D.B.Gerth *J.Am.Chem.Soc.* **105**, 6849 (1983)
3. W.Adam u. O.Delucci *Angew.Chem.* **92**, 815 (1980)
4. P.S.Engel *Chem.Rev.* **80**, 99 (1980) u.dort zit.Lit.
5. Übersicht: F.-G.Klärner, *Top.Stereochem.* **15**, 1 (1984)
6. F.-G.Klärner, V.Glock, *Angew.Chem.* **96**, 78 (1984)
F.-G.Klärner, V.Glock, H.Figge, *Chem.Ber.* **119**, 794 (1986)
7. F.-G.Klärner, F.Adamsky *Chem.Ber.* **116**, 299 (1983)
- 8.a) F.-G.Klärner, *Angew.Chem.* **86**, 270 (1974)
b) F.-G.Klärner, s.Yaslak, M.Wette *Chem.Ber.* **112**, 1168 (1979)
- 9.a) F.-G.Klärner, *Angew.Chem.* **84**, 892 (1972)
b) F.-G.Klärner, M.Wette, *Chem.Ber.* **111**, 282 (1978)
10. R.B.Woodward, R.Hoffmann *Angew.Chem.* **81**, 797 (1969)
- 11.a) W.von E.Doering, *J.Am.Chem.Soc.* **97**, 5512 (1975)
b) W.von E.Doering, *Proc.Natl.Acad.Sci.USA*, **78**, 5279 (1981)
c) W.von E.Doering, W.R.Roth, H.Prinzbach et al., *Chem.Ber.* **121**, 1 (1988)
12. L.A.Paquette *Angew.Chem.* **90**, 114 (1978)
W.L.Jorgensen *J.Am.Chem.Soc.* **98**, 6784 (1976)
13. W.R.Roth, F.-G.Klärner, H.-W.Lennartz, *Chem.Ber.* **113**, 1818 (1980)
W.L.Jorgensen *J.Am.Chem.Soc.* **97**, 3082 (1975)
14. W.W.Schoeller, *J.Am.Chem.Soc.* **97**, 1978 (1975)
15. G.Siepert, Dissertation Bochum 1983
16. V.Glock, Dissertation Bochum 1984
17. R.Askani, T.Hornykiewytch, W.Schwertfeger, M. Jansen *Chem.Ber.* **113**, 2154 (1980); R.Askani, T.Hornykiewytch, K.M.Müller *Tetrahedron Lett.* **24**, 5513 (1983)
18. R.S.Sheridan, *J.Am.Chem.Soc.* **105**, 5140 (1983)
19. B.Muskulus, Dissertation Bochum 1983
20. M.Christl, *Angew.Chem.* **93**, 515 (1981)
21. T.J.Katz, R.J.Roth, N.Acton, E.Carnahan, *Org.Synth.* **53**, 157 (1973)
22. Jones, Sanderfer u. Baarda, *J.Org.Chem.* **32**, 1367 (1967); Patai 'The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups', Wiley, New York 1975
23. E.E.van Tamelen und D.Carty, *J.Am.Chem.Soc.* **93**, 6102 (1971)
24. M.Christl und B.Mattauch, *Chem.Ber.* **118**, 4203-4223 (1985)
25. G.Erker Dissertation Bochum 1973
M.J.Goldstein, R.S.Leight, M.S.Lipton, *J.Am.Chem.Soc.* **98**, 5717 (1976)

26. B.M.Trost, u. R.M.Cory, J.Am.Chem.Soc. **93**, 5572 (1971); B.M.Trost, R.M.Cory, P.H.Scudder, H.B.Neubold J.Am.Chem.Soc. **95**, 7813 (1973)
27. T.J.Katz u. N.Acton J.Am.Chem.Soc. **95**, 2738 (1973)
28. N.J.Turro und V.Ramamurthy Rec.Trav.Chim.Pays-Bas **98**, 173 (1979)
29. R.N. Mc Donald und C.E.Reineke, J.Org.Chem. **32**, 1878 (1967)
- 30.a) A.C.Day, M.C.Whiting in Org.Synth. Vol. **50**, 3 (1970)
b) A.C.Day, M.C.Whiting, S.P.Andrews, P.Raymond in Org.Synth. Vol. **50**, 27 (1970)
31. H.Olsen, J.Am.Chem.Soc. **104**, 6838 (1982)
32. S.F.Nelson, R.T.Lantis, J.Am.Chem.Soc. **95**, 2719 (1973)
33. vergl. Lit. [32],[16]
34. H.O.House et al. J.Org.Chem. **33**, 427 (1968);
Gordon u. Hay, J.Org.Chem. **38**, 3062 (1972)
35. D.G.Farnum, P.Snyder, Tetrahedron Lett. 1965, 3861
- 36.a) H.J.Schäfer, Angew.Chem. **93**, 978 (1981)
b) H.Figge Diplomarbeit Bochum 1984
c) M.Baizer, Tetrahedron **40**, 935 (1984)
- 37.a) G.O.Schenk et al. Tetrahedron Lett., 3409 (1966)
b) R.Srinivasan, Org.Photochem.Synthesis Vol.2, 36 (1976)
c) H.D.Martin, B.Mayer und M.Pütter, Angew.Chem. **93**, 695 (1981)
- 38.a) Sheldon u. Kochi, Org.React. **19**, 279 (1972)
c) E.Grovenstein, D.Rao, J.W.Taylor, J.Am.Chem.Soc. **83**, 1705 (1961)
d) Serguchev u. Beletskaya Russ.chem.Rev. **49**, 1119 (1980)
39. A.F.Thomas in Deuterium Labeling in Org. Chemistry Appleton, NY S.209
G.Ahlgren et al., Acta Chem.Scand. **22**, 1129 (1968)
40. J.G.Atkinson et al., J.Am.Chem.Soc. **90**, 498 (1968)
41. I.Wörsdörfer, Diplomarbeit Bochum 1984
42. M.E.Jung, M.A.Lyster, J.Am.Chem.Soc. **99**, 968 (1977)
M.E.Jung, M.A.Lyster, Org.Synth., **59**, 35 (1979)
43. G.A.Olah et al. J.Org.Chem., **44**, 1247 (1979)
- 44.a) F.Pattison et al. J.Chem.Soc., **78**, 2255 (1956) vergl.[36a],[36c]
b) H.H.Westberg, H.J.Dauben, Tetrahedron Lett. 1968, 5123
c) M.Avram, E.Salim, C.D.Nenitzescu Ann.Chem. **636**, 184 (1960)
d) G.E.Svadkovskaya, S.A.Voitkevich, Russ.Chem.Rev. **29**, 161 (1960)
- 45.a) S.Seltzer, J.Am.Chem.Soc. **83**, 1861 (1961)
b) J.G.Atkinson et al., J.Mol.Struc. **8**, 167 (1971)
c) F.Benoit, J.L.Holmes, J.Org.Mass Spectr. **2**, 592 (1969)

- 46.a) R.Mozingo, Org.Synth. III,181 (1955)
b) H.Erlenmeyer,O.Bitterlin, Helv.Chim.Acta **22**, 701 (1939)
c) vergl. 45a) u. 46a)
d) Harmon, Gupta u. Brown Chem.Rev. **73**, 21 (1973)
e) N.A.Khan, J. Am.Chem.Soc. **74**,3018 (1952)
f) E.Ott u. R.Schröter, Chem.Ber. **60**, 624 (1927)
g) R.Mozingo in Org.Synth. Vol.V, 880 (1973)
h) H.Lindlar u. R.Dubuis in Org.Synth. **46**, 89 (1966)
47. C.E.Rehberg, Org.Synth. III, 33 (1955)
- 48.a) J.H.Leftin, D.Redpath, A.Pines, E.Gil-Av, Isr. J.Chem. **11**, 75 (1973)
49. E.v.Angerer, THL 1977 , 3245 (1956)
50. H.J.Schäfer, Angew. Chem. **96**, 238 (1984) vergl.[44]
51. H.O.House, J.Org.Chem. **36** , 2371 (1971)
52. G.Meier, F.Boßlett, Tetrahedron Lett. 4483 (1972)
53. Van Auken u. Rinehart, J.Am.Chem.Soc. **84**, 3736 (1962); vergl.[1],[3] u.dort zit.Lit.
54. D.F.Eaton, R.G.Bergman, G.S.Hammond, J.Am.Chem.Soc. **94**, 1350 (1972);
D.H.White, P.B.Condit, R.G.Bergman, J.Am.Chem.Soc. **94**, 1348 (1972);
M.Schneider u. B.Csacsko, Angew.Chem. **89**, 905 (1977)
55. H.G. Köser ,Dissertation Köln 1982
56. J.E.Baldwin, M.S.Kaplan, J.Am.Chem.Soc. **93**, 3969 (1971), **94**, 1794 (1972)
57. J.J.Gajewski u. E.W.Otterbacher, J.Am.Chem.Soc. **103**, 5862 (1981)
58. W.R.Roth, F.-G.Klärner, W.Grimme, H.G.Köser, R.Busch, B.Muskulus,
R.Breuckmann, B.P.Scholz, H.-W.Lennartz, Chem.Ber. **116**, 217 (1983)
59. W.Grimme u. H.G.Köser in Lit.[58]
60. L.A.Paquette, L.M.Leichter, J.Am.Chem.Soc. **93**, 5128 (1971)
61. M.Christl u. B.Büntrupp, Angew.Chem. **86**, 197 (1974)
62. M.Christl, U.Heinemann, W.Kristof, J.Am.Chem.Soc. **97**, 2299 (1975)
63. M.Christl, H.Leininger, P.Kemmer, Chem.Ber. **117**, 2963 (1984)
- 63.a) J.R.Peyser, T.W.Flechtner, J.Org.Chem. **41**, 2028 (1976)
64. E.Vogel, R.Schubart, W.A.Böll, Angew.Chem. **76**, 535 (1964)
R.Schubart, Dissertation Köln 1967
- 65.a) W.R.Roth, T.Ebbrecht unveröffentlichte Ergebnisse
b) J.P.Chesick, J.Am.Chem.Soc. **84**, 3250 (1962)
- 66.a) R.J.Crawford, B.H.Al-Sader, Can.J.Chem. **46**, 3301 (1968)
b) R.J.Crawford, D.M.Cameron, Can.J.Chem. **45**, 691 (1967)

67. W.R.Dolbier in E.Buncel, C.C.Lee Isotopes in Organic Chemistry Vol.1, Elsevier 1975; C.J.Collins, N.S.Bowman in Isotope Effects in Chemical Reactions, Van Nostrand Reinhold 1970
68. M.G.Evans, M.Polanyi, Trans.Farad.Soc. 1935, 875
69. R.C.Neuman et al., J.Org.Chem. 45, 4629 (1980); J.Am.Chem.Soc. 105, 134, 3982 (1983)
70. H.Olsen, J.P.Snyder, J.Am.Chem.Soc. 100, 285 (1978)
71. M.R.Willcott, E.Goerland, Tetrahedron Lett. 1966, 6341
72. J.E.Baldwin, M.S.Kaplan, J.Am.Chem.Soc. 94, 668 (1972); vergl. Lit. [56]
73. T.Miyashi, M.Nitta, T.Mukai, Tetrahedron Lett. 1968, 3433; J.Am.Chem.Soc. 93, 3441 (1971)
74. R.Miyamoto, T.Mukai, J.Chem.Soc.Jpn., Chem.Ind.Chem. 1974, 1619; vergl.Lit.[73]
75. J.E.Baldwin, M.S.Kaplan, Chem.Comm., 1560 (1970); vergl.Lit.[56],[72]
76. R.Criegee, P.Seebach et al., Chem.Ber. 98, 2339 (1965)
77. H.Müller u. G.E.Herberich, Chem.Ber. 104, 2772 (1981)
78. F.Adamsky, Dissertation Bochum 1981
- 79.a) L.Ghosez, R.Montaigne, P.Mollet, Tetrahedron Lett. 1966, 135
b) P.D.Grieco, J.Org.Chem. 37, 2363
80. M.Rey, S.Roberts, A.Dieffenbacher, A.S.Dreiding, Helv.Chim.Acta 53, 417 (1970)
S.Sternhell, Quart.Rev. 23, 249 (1969)
81. H.O.Hutchins, J.Am.Chem.Soc. 95, 3662 (1973)
82. a) R.H.Shapiro, J.H.Duncan Org.Synth. 51, 66 (1971)
R.H.Shapiro, Org.React. 23, 405 (1976)
R.M.Adlington, A.G.M.Barrett, Acc.Chem.Res. 16, 55 (1983)
b) R.A.Olofson u. C.M.McDougherty, J.Am.Chem.Soc. 95, 581, 583 (1973)
c) J.Meinwald, J.Org.Chem. 39, 3461 (1974)
83. S.Weinstein, J.Am.Chem.Soc. 100, 7753 (1978)
84. W.Kirmse, D.Graßman, Chem.Ber. 99, 1746 (1966)
85. Feuer und Hooz in Patai, The Chemistry of the Ether Linkage, 446, 460 Interscience Publ. NY 1967
86. J.E.Baldwin, B.M.Broline, J.Am.Chem.Soc. 104, 2857 (1982)
87. vergl.Lit.[78]
88. J.M.Conia et al., Angew.Chem. 87, 505 (1975)
89. W.Grimme u.E.Schneider, Angew.Chem. 89, 754 (1977)
W.Grimme u.H.G.Köser, Angew.Chem. 92, 307 (1980); vergl.Lit.[55]
90. R.D.Rieke, S.J.Uhm, Synthesis 1975, 452

91. R.D.Rieke et al., J.Am.Chem.Soc. **94**, 7178 (1972); J.Am.Chem.Soc. **96**, 1775 (1974); J.Org.Chem. **46**, 4323 (1981)
92. R.Zeiger,K.Sarma,G.Schroeder, Chem. Ber. **119**, 2889 (1986) ; vergl.[86]
93. Sadtler Standard NMR-Spectra
- 93a W.v.E.Doering, E.K.G.Schmidt, Tetrahedron 1971, 2005
94. A.C.Cope, B.A.Pawson, J.Am.Chem.Soc. **87**, 3649 (1965)
95. R.Steppuhn, Dissertation Bochum 1982
96. W.Grimme u. H.G.Köser, J.Am.Chem.Soc. **103**, 5919 (1981)
97. G.L.Closs, K.D.Krantz, J.Org.Chem. **31**, 638 (1966)
98. E.V.Dehmlov et al. Chem.Ber. **115**, 3894 (1982)
99. M.Tamele, C.J.Ott, Ind.Eng.Chem. **33**, 115 (1941)
- 100.a) M.Tamele, C.J.Ott, Can.J.Chem.**34**, 345 (1956)
b) T.Morita et al., J.Chem.Soc.Chem.Comm., 874 (1978)
101. E.V.Dehmlov et al., Tetrahedron **33**, 363 (1977); Angew.Chem. **89**, 521 (1977)
102. N.I.Yakushkina et al., Zh.Org.Khim. **52**, 1604 (1982)
103. W.E.Billups, L.-J.Lin, Tetrahedron Lett. **1983**, 1683
104. W.Grimme u. H.G.Köser in Lit.[58], vergl. Lit. [55]
105. R.Pettit, J.Henery, Org.Synth.**50**, 21 (1970)
106. R.Pettitt et al. J.Am.Chem.Soc. **88**, 623 (1968)
107. W.Hoffman, Dissertation Bochum 1982
108. H.O.House et al., J.Org.Chem. **43**,700 (1978)
109. M.K.Strong et al. ,J.Org.Mass Spectr. **2**, 1201 (1969)
110. H.G.Kuivila, Synthesis **10** , 499 (1970)
111. G.L.Squires, Meßergebnisse und ihre Auswertung DeGruyter Berlin 1971
Bamford u. Tipper in Comprehensive Chemical Kinetics Elsevier Publ. 1969

Lebenslauf

21.2.1957	geboren in Wuppertal als Sohn des Ingenieurs Eilhard Hemmes und seiner Ehefrau Anna, geb. Munsberg.
1963-1967	Grundschule in Wuppertal-Elberfeld
1967-1976	Math.-Naturw. Gymnasium an der Bayreuther Straße in Wuppertal-Elberfeld
Okt. 1976	Immatrikulation an der Ruhr-Universität Bochum, Fachrichtung Chemie
Okt.1977-Dez.1978	Grundwehrdienst
11.10.1979	Abschluß der Diplom-Vorprüfungen
Apr.1982	Abschluß der Diplom-Hauptprüfungen
Mai 1982-Mai 1983	Anfertigung der Diplomarbeit am Lehrstuhl für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum unter der Leitung von Herrn Prof.Dr.W.R.Roth.
10.5.1983	Verleihung des akad. Grades Dipl.-Chem. durch die Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum
Jun.1983-Mai 1987	Durchführung der experimentellen Arbeiten zur vorliegenden Dissertation am Lehrstuhl für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum unter der Leitung von Herrn Prof.Dr.F.-G.Klärner

